



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

HENRIQUE BORGES DE CÁSSIA MATRAGRANO

**CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES NA FORMAÇÃO DE
HIDRATOS EM MISTURAS DE HIDROCARBONETOS E DIÓXIDO DE
CARBONO UTILIZANDO OS CRITÉRIOS DE ISOFUGACIDADE E
MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS**

Campinas
2019

HENRIQUE BORGES DE CÁSSIA MATRAGRANO

**CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES NA FORMAÇÃO DE
HIDRATOS EM MISTURAS DE HIDROCARBONETOS E DIÓXIDO DE
CARBONO UTILIZANDO OS CRITÉRIOS DE ISOFUGACIDADE E
MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Supervisor/Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO HENRIQUE
BORGES DE CÁSSIA MATRAGRANO E
ORIENTADA PELO PROF. DR.
REGINALDO GUIRARDELLO.

Campinas
2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

M428c Matragrano, Henrique Borges de Cássia, 1992-
Cálculo do equilíbrio de fases na formação de hidratos em misturas de hidrocarbonetos e dióxido de carbono utilizando os critérios de isofugacidade e minimização da energia de Gibbs / Henrique Borges de Cássia Matragrano. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidratos. 2. Equilíbrio de fases. 3. Gibbs, Energia livre de. 4. Programação não-linear. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Phase equilibria in the formation of hydrates in hydrocarbons and carbon dioxide systems using isofugacity and Gibbs energy minimization

Palavras-chave em inglês:

Hydrates

Phase equilibrium

Gibbs free energy

Nonlinear programming

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Pedro Felipe Arce Castillo

Mariana Conceição da Costa

Data de defesa: 16-12-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: 0000-0002-4995-6834

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2175761712947010>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Henrique Borges de Cássia Matragrano, aprovada em 16 de Dezembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
Orientador

Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp –
Membro

Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castillo
Escola de Engenharia de Lorena/USP –
Membro

A Ata da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por iluminar e abrir meus caminhos, concedendo sabedoria, discernimento e também empenho, permitindo que mais uma etapa de minha vida pudesse ser concluída com sucesso.

Agradeço aos meus pais Wagner e Marcela, por me apoiarem substancialmente não apenas neste, mas em todos os momentos de minha vida. A eles todo o meu amor incondicional e amizade verdadeira. Agradeço também a compreensão de minha ausência ao longo dessa jornada.

Ao meu avô Marcello, minha avó Maria Luiza e minha madrinha Maria de Lourdes, que tanto torceram por mim, mas por infelicidade do destino não puderam chegar comigo até o presente momento. Essa conquista também é deles.

Aos demais familiares pelo apoio e por depositarem, em todas as ocasiões, grandes expectativas em mim.

Ao meu orientador Prof. Dr. Reginaldo Guirardello por confiar-me esta pesquisa, pelo respeito e profissionalismo, seriedade, paciência e pela brilhante orientação e condução do projeto.

Aos Profs. Drs. Pedro Felipe Arce Castillo e Mariana Conceição da Costa, por aceitarem participar como membros da banca examinadora deste projeto e pela grande contribuição técnica e científica.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP e também da UFF pela minha formação, amadurecimento acadêmico, conhecimentos oferecidos e também pelo apoio ao meu crescimento profissional.

Aos antigos professores do Colégio Tecnológico Delfim Moreira, que permitiram que esse momento se concretizasse a partir da construção de minha sólida formação básica e técnica.

Ao Pedro Xavier, por conceder-me uma nova concepção de vida, tornando meus dias mais felizes, além da cumplicidade, apoio, paciência e compreensão durante todo o tempo no qual estive desenvolvendo o projeto.

Aos grandes amigos que fiz durante esses anos de trabalho, em especial à Caroline Macedo e Lara Canedo, por tornarem meus dias mais suaves e felizes e por estarem ao meu lado em todos os momentos.

Aos velhos e sinceros amigos Ornella Morelli, Mayara Falsarella, Raíza Coelho, Gabriela Moreira, Ivan de Pádua, Taline Muniz, Tássia Quaresma, Priscilla Silva, Fernanda Vaz, Letícia Zamboni e Júlia Ribeiro que, apesar da distância, de alguma forma tornaram este momento ainda mais singelo.

Aos amigos da república em Campinas, pelos bons momentos que passamos juntos e pelo aporte emocional.

Aos amigos do Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos: Bárbara Santiago, Fernando Cassoli, Fernando Marques, Luan Soares, Lucas Stinguel, Pâmela Palhares e Thatyana Nunes, pelo companheirismo, auxílio e contribuição para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos e auxílio financeiro sob os processos de número 168804/2018-2 e 131761/2019-6, possibilitando o fomento à pesquisa e dedicação integral ao programa de pós-graduação.

*O que sabemos é uma gota;
o que ignoramos é um oceano.
(Isaac Newton)*

RESUMO

Hidratos são estruturas cristalinas formadas por moléculas de água e compostos de baixo peso molecular, sendo favorecidos em condições de altas pressões e baixas temperaturas. A ampliação gradual dos horizontes de pesquisas na área tem permitido uma nova concepção acerca desses cristais que até então eram designados como uma problemática às indústrias de gás natural, conduzindo a temática de um restrito campo acadêmico a um mercado altamente aplicável e flexibilizando as possibilidades de seu empreendimento. Devido à grande capacidade de armazenamento de gases, os hidratos podem encapsular compostos de carbono com subsequente descarte adequado, minimizando anomalias no efeito estufa e constituindo alternativa promissora para a solução dessa importante questão global cuja urgência tem mobilizado centenas de países nos últimos anos. Esse método de captura de gases pode ser estendido objetivando-se o armazenamento e transporte de compostos gasosos, como gás natural ou hidrogênio, com maior segurança, economia e praticidade. Processos de separação e concentração de misturas diversas também são factíveis, a exemplo da dessalinização e do ajuste da fração molar da água em sistemas micelares na área biotecnológica, bem como possíveis aplicabilidades como fontes não-convencionais de energia frente à possibilidade da existência de potenciais depósitos de hidratos contendo aproximadamente $2,0 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de gás metano em reservas naturais. Todas essas e demais conceituações práticas, entretanto, necessitam de estudos ainda mais aprofundados de forma a ampliar o conhecimento dos processos como um todo, tornando as tecnologias altamente eficientes, substancialmente seguras e atrativas em larga escala. Surge a necessidade, portanto, da plena avaliação do equilíbrio termodinâmico de sistemas com tendência à formação de hidratos. O presente trabalho solidifica extensivamente tal avaliação utilizando as metodologias complementares referentes à isofugacidade e à minimização da Energia de Gibbs acoplada à programação não-linear para o cálculo do equilíbrio de fases na formação de hidratos de metano, etano, propano, butano, dióxido de carbono e, em alguns casos, sob influência do inibidor metanol. Para o cálculo das fases fluidas, utilizou-se a equação cúbica de Soave-Redlich-Kong (SRK), e os modelos de Waals e Platteeuw e Michelsen foram empregados para descrição, respectivamente, da água e dos componentes não-aquosos na fase sólida (hidrato). A metodologia foi implementada no *software* GAMS, com alguns procedimentos numéricos realizados com auxílio do Microsoft Excel, e no solver CONOPT. Desvios abaixo de 4,000 % em quase a totalidade dos casos consolidam a concordância entre os resultados obtidos nas condições que designam o equilíbrio termodinâmico obtidos pelo critério da isofugacidade e os dados experimentais reportados na literatura, confirmando a satisfatória descrição de todas as fases do sistema pelos modelos propostos e permitindo, dessa forma, a utilização dos algoritmos formulados na determinação do equilíbrio de fases dos sistemas abordados sob distintas condições de temperatura, pressão e/ou especificação da composição de determinado componente, tornando esta metodologia factível no amplo campo industrial supracitado.

Palavras-chave: Hidrato; Equilíbrio de Fases; Isofugacidade; Energia de Gibbs; Programação Não-Linear.

ABSTRACT

Hydrates are crystalline structures formed by water molecules and low molecular weight compounds, which are favored under high pressures and low temperatures conditions. The gradual enlargement of the researches horizons in the area has allowed a new conception related to these crystals, that, until then, has being appointed as a problem for the natural gas industries, leading the thematic of a restricted academic field to a highly applicable market, enlarging the possibilities of its investments. Due to a large gas storage capacity, hydrates can encapsulate carbon compounds with subsequent properly disposability, minimizing greenhouse effect anomalies and establishing a promising alternative to such an important global matter, whose urgency has mobilized hundreds of countries in the past years. This methodology of gas capturing can be extended, aiming the storage and transportation of gaseous compounds, such as natural gas or hydrogen, with greater safety, savings and practicality. Processes of separation and concentration of various mixtures are also feasible, e.g. of desalination and water molar fraction adjustment in the molar biotechnology systems, as well as possible applicability as non-conventional energy sources, giving the existing possibility of potential hydrate in natural reserves containing approximately $2,0 \times 10^{16} \text{ m}^3$ of methane gas. All these and other practical concepts, however, need further deeper studies in order to expand the knowledge of the processes as a whole, making highly efficient technologies, substantially safe and attractive when considering large scales. Therefore, the need for full evaluation of the thermodynamic equilibrium of hydrate systems arises. This present work extensively solidifies this evaluation using the isofugacity and the minimization of Gibbs Energy complementary methodologies, coupled to nonlinear programming for the determination of phase equilibrium in the formation of methane, ethane, propane, butane and carbon dioxide hydrates and, in some cases, under the inhibition effect of methanol. For the calculation of the fluidics phases, the Soave-Redlich-Kong (SRK) cubic equation were used, and the Waals and Platteeuw and Michelsen models were applied to describe, respectively, the water and non-water compounds in the solid phase (hydrate). The methodology used was implemented in the GAMS software, with some numerical procedures performed with the support of Microsoft Excel, and in the CONOPT solver. Deviations below 4.000%, in almost all cases, consolidate the matching between the results obtained under conditions of thermodynamic equilibrium, which were determined by the isofugacity criterium and the experimental data reported in the literature, that confirm a satisfactory description of all system phases by the proposed models. Thus, allowing the use of the formulated algorithms in order to determinate the phase equilibrium of the approached systems under different conditions of temperature, pressure and / or a particular composition specification, making it feasible in the broad industrial field mentioned above.

Keywords: Hydrate; Phase Equilibrium; Isofugacity; Gibbs Energy; Nonlinear Programming.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	–	Representação tridimensional do conjunto de estruturas I, II e H	38
Figura 3.2	–	Unidades cristalinas para as diferentes famílias estruturais dos hidratos	39
Figura 3.3	–	Mecanismo de nucleação do hidrato	40
Figura 3.4	–	Reservas naturais de hidratos de gás provadas/inferidas ao longo do planeta...	43
Figura 3.5	–	Amostras de hidratos de gás recolhidas na Bacia de Pelotas	45
Figura 3.6	–	Participação das matrizes energéticas na produção mundial de energia elétrica em 2016	46
Figura 3.7	–	Bloqueio de tubulação de gás natural pela formação de hidratos	49
Figura 3.8	–	Efeito dos inibidores termodinâmicos na zona de estabilidade dos hidratos .	50
Figura 3.9	–	Máquina para produção de <i>pellets</i> de hidratos	54
Figura 3.10	–	Predição do aumento da temperatura global em função das emissões de CO ₂	55
Figura 3.11	–	Configuração para captura de CO ₂ pós-combustão utilizando-se a abordagem de hidratos	57
Figura 3.12	–	Processo de dessalinização da água à base de hidratos	60
Figura 3.13	–	Processo de formação de hidratos em sistemas micelares	62
Figura 3.14	–	Projeto de sistemas de refrigeração à base de hidratos	63
Figura 4.1	–	Diagrama de fases para sistemas contendo hidratos	67
Figura 4.2	–	Regiões de formação, metaestabilidade e dissociação de hidratos	68
Figura 4.3	–	Trajectoria hipotética para cálculo de ΔH a partir do estado de referência	71
Figura 4.4	–	Variações na Energia de Gibbs em função do rearranjo de átomos do sistema	75
Figura 4.5	–	Energia de Gibbs molar de gases ideais e reais em função da pressão	77
Figura 4.6	–	Comportamento PV representativo de equações de estado cúbicas	96
Figura 4.7	–	Deformação da nuvem eletrônica de solutos encapsulados em claratos.....	104
Figura 5.1	–	Região factível de um problema de otimização	106

Figura 5.2	–	Processo de busca pela solução ótima.....	109
Figura 5.3	–	Função não-convexa bidimensional apresentando vários ótimos locais.....	111
Figura 5.4	–	Comportamento de uma função de uma variável de decisão.....	112
Figura 5.5	–	Comportamento de uma função de duas variáveis de decisão.....	112
Figura 6.1	–	Relação entre $(a/a_c)^{0,5}$ e $(T/T_c)^{0,5}$	121
Figura 6.2	–	Variação dos potenciais químicos sob diferentes estados de referência	121
Figura 6.3	–	Fluxograma de solução da modelagem matemática para predição do equilíbrio termodinâmico de sistemas contendo hidratos.....	136

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 7.1	– Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	146
Gráfico 7.2	– Diagrama de fases para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	147
Gráfico 7.3	– Diagrama de fases para o sistema $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	147
Gráfico 7.4	– Diagrama de fases para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	148
Gráfico 7.5	– Diagrama de fases para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	148
Gráfico 7.6	– Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	152
Gráfico 7.7	– Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	152
Gráfico 7.8	– Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	154
Gráfico 7.9	– Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	161
Gráfico 7.10	– Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	162
Gráfico 7.11	– Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura abaixo do ponto Q2 para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	163
Gráfico 7.12	– Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	164
Gráfico 7.13	– Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	165
Gráfico 7.14	– Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	166
Gráfico 7.15	– Média percentual dos desvios relativos das pressões em função das frações molares de etano na fase vapor/gás em base seca	168
Gráfico 7.16	– Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs	171
Gráfico 7.17	– Diagrama de fases para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs	173

Gráfico 7.18 – Diagrama de fases para o sistema $C_3H_8 + H_2O$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs.....	174
Gráfico 7.19 – Diagrama de fases para o sistema $CO_2 + H_2O$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs.....	176

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 – Resumo das propriedades estruturais dos hidratos	38
Quadro 3.2 – Comparação entre utilização de Metanol e Monoetilenoglicol	50
Quadro 3.3 – Extensão dos impactos do aquecimento global em diferentes esferas	55
Quadro 4.1 – Critérios para equilíbrio termodinâmico de sistemas fechados	66
Quadro 4.2 – Especificações dos parâmetros da equação de estado cúbica.....	85
Quadro 4.3 – Especificações dos termos a, b, c, d, e, b_2 e b_3	85
Quadro 4.4 – Especificações dos termos B_i	85
Quadro 5.1 – Técnicas de otimização não-linear para problemas sem restrições	109
Quadro 5.2 – Técnicas de otimização não-linear para problemas com restrições.....	110
Quadro 5.3 – Relação entre a natureza da concavidade de uma função, a matriz Hessiana e seus autovalores	113
Quadro 5.4 – <i>Solvers</i> disponíveis na versão 23.9.5 do <i>software</i> GAMS.....	115
Quadro 7.1 – Referências para consulta dos valores calculados de fugacidade e coeficiente de fugacidade para cada sistema estudado	156
Quadro 7.2 – Referências para consulta dos valores calculados das frações de ocupação pelos componentes não-aquosos para cada sistema estudado	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	–	Comparação de custos capitais entre GNL e HGN	53
Tabela 7.1	–	Condições de temperatura e pressão dos pontos quádruplos Q1 e Q2 para todos os sistemas binários estudados.....	146
Tabela 7.2	–	Propriedades pseudocríticas das misturas líquida e vapor para todos os sistemas binários estudados.....	150
Tabela 7.3	–	Diferença de pressão verificada ao serem adicionados 5 wt% e 10 wt% de metanol ao sistema metano + água.....	155
Tabela 7.4	–	Desvios relativos entre os resultados calculados e dados experimentais	159
Tabela 7.5	–	Composições molares, nos pontos geométricos, de água e metano distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio	172
Tabela 7.6	–	Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	172
Tabela 7.7	–	Composições molares, nos pontos geométricos, de água e etano distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio	173
Tabela 7.8	–	Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	174
Tabela 7.9	–	Composições molares, nos pontos geométricos, de água e propano distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio	175
Tabela 7.10	–	Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de propano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	175
Tabela 7.11	–	Composições molares, nos pontos geométricos, de água e dióxido de carbono distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio	176
Tabela 7.12	–	Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	177

Tabela A.1	– Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH ₄ + H ₂ O	209
Tabela A.2	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH ₄ + H ₂ O	210
Tabela A.3	– Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH ₄ + H ₂ O	214
Tabela A.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	215
Tabela A.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dickens e Hunt (1994) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	216
Tabela A.6	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Fray et al. (2010) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	216
Tabela A.7	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Gayet et al. (2005) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	217
Tabela A.8	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Marshall, Saito e Kobayashi (1964) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	217
Tabela A.9	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Mei et al. (1996) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	218
Tabela A.10	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nakamura et al. (2003) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	218
Tabela A.11	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nixdorf e Oellrich (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + H ₂ O	219

Tabela A.12	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Smelik e King Jr (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	219
Tabela B.1	– Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	220
Tabela B.2	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	221
Tabela B.3	– Frações de ocupação do etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	225
Tabela B.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Deaton e Frost (1946) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	226
Tabela B.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Galloway et al. (1970) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	227
Tabela B.6	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Grigoriou (1980) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	227
Tabela B.7	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nakano, Yamamoto e Ohgaki (1998) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	227
Tabela B.8	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nixdorf e Oellrich (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	228
Tabela B.9	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Yasuda e Ohmura (2008) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	229
Tabela C.1	– Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	230
Tabela C.2	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	231

Tabela C.3	– Frações de ocupação do propano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	233
Tabela C.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Heuvel, Peters e Arons (2002) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	234
Tabela C.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Godbole (1982) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	234
Tabela C.6	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Kubota et al. (1984) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	234
Tabela C.7	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nixdorf e Oellrich (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	235
Tabela C.8	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Reamer, Sage e Selleck (1952) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	235
Tabela C.9	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Verma, Hand e Katz (1974) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais	235
Tabela C.10	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Yasuda e Ohmura (2008) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$	236
Tabela D.1	– Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $i-C_4H_{10} + H_2O$	237
Tabela D.2	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $i-C_4H_{10} + H_2O$	238
Tabela D.3	– Frações de ocupação do iso-butano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $i-C_4H_{10} + H_2O$	240
Tabela D.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Buleiko, Grigoriev e Mendoza (2018) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $i-C_4H_{10} + H_2O$	240

Tabela D.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Godbole (1982) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	241
Tabela D.6	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Rouher e Barduhn (1969) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	241
Tabela D.7	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Schneider e Farrar (1968) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	242
Tabela D.8	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Thakore e Holder (1987) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	242
Tabela E.1	– Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	243
Tabela E.2	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	244
Tabela E.3	– Frações de ocupação do dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	247
Tabela E.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	247
Tabela E.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dholabhai, Parent e Bishnoi (1996) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	248
Tabela E.6	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dholabhai, Parent e Bishnoi (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	248
Tabela E.7	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Fan e Guo (1999) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	248

Tabela E.8	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Heuvel, Witteman e Peters (2001) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	249
Tabela E.9	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Mohammadi e Richon (2009) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	249
Tabela E.10	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Ng e Robinson (1985) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	249
Tabela E.11	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Wang, Dennis e Hou (2014) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	250
Tabela E.12	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Wendland, Hasse e Maurer (1999) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	250
Tabela E.13	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Yasuda e Ohmura (2008) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	251
Tabela F.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	252
Tabela F.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	2533
Tabela F.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	254
Tabela F.4	– Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	258
Tabela G.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	260

Tabela G.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	261
Tabela G.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	262
Tabela G.4	– Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	266
Tabela H.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	268
Tabela H.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	269
Tabela H.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	270
Tabela H.4	– Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	274
Tabela I.1	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Deaton e Frost (1946) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	276
Tabela I.2	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Grigoriou (1980) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	276
Tabela I.3	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Maekawa (2001) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	277
Tabela I.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Mcleod e Campbell (1961) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	277

Tabela J.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	278
Tabela J.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	279
Tabela J.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	280
Tabela J.4	– Frações de ocupação do metano e dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	283
Tabela K.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	284
Tabela K.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	285
Tabela K.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	286
Tabela K.4	– Frações de ocupação do metano e dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	289
Tabela L.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	290
Tabela L.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	291
Tabela L.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	292
Tabela L.4	– Frações de ocupação do metano e dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	295

Tabela M.1	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	296
Tabela M.2	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dholabhai e Bishnoi (1994) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	297
Tabela M.3	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Fan e Guo (1999) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	297
Tabela M.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Hachikubo et al. (2002) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	297
Tabela M.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Katitani (2014) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	298
Tabela M.6	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Seo e Lee (2001) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	298
Tabela M.7	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Wang, Dennis e Hou (2014) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	299
Tabela N.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 5 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	300
Tabela N.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 5 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	301
Tabela N.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 5 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	302
Tabela N.4	– Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 5 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$...	304
Tabela O.1	– Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 10 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	305

Tabela O.2	– Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH ₄ + 10 wt% MeOH + H ₂ O.....	306
Tabela O.3	– Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH ₄ + 10 wt% MeOH + H ₂ O.....	307
Tabela O.4	– Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH ₄ + 10 wt% MeOH + H ₂ O.....	309
Tabela P.1	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Haghighi et al. (2009) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + MeOH + H ₂ O.....	310
Tabela P.2	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Javanmardi et al. (2012) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + MeOH + H ₂ O.....	310
Tabela P.3	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Lee, Go e Seo (2019) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + MeOH + H ₂ O.....	310
Tabela P.4	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Lee, Go e Seo (2019) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + MeOH + H ₂ O.....	311
Tabela P.5	– Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Ng e Robinson (1985) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH ₄ + MeOH + H ₂ O.....	311
Tabela AN.1	– Fator acêntrico das espécies puras	312
Tabela AN.2	– Pressão crítica das espécies puras	312
Tabela AN.3	– Temperatura crítica das espécies puras.....	312
Tabela AN.4	– Fator de compressibilidade crítico das espécies puras.....	313
Tabela AN.5	– Parâmetros de interação binária para o modelo SRK	314
Tabela AN.6	– Valores dos parâmetros ϑ_m para cada tipo de cavidade e estrutura	315
Tabela AN.7	– Parâmetros A e B para Cálculo da Constante de Langmuir para a região abaixo do ponto Q1	316

Tabela AN.8 – Parâmetros A e B para Cálculo da Constante de Langmuir para a região entre os pontos Q1 e Q2	316
Tabela AN.9 – Parâmetros A e B para Cálculo da Constante de Langmuir para a região acima do ponto Q2	317
Tabela AN.10 – Valores das propriedades de transição de estado da água	318
Tabela AN.11 – Valores dos potenciais químicos padrão das espécies	319

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5PGDN	<i>Five Parameter Ghoderao–Dalvi–Narayan</i> - Ghoderao–Dalvi–Narayan Cinco Parâmetros
AN	Anexo
BRS	<i>Bottom-simulating reflection</i> – refletor sísmico de fundo
BWR	Benedict-Webb-Rubin
CALC	Calculado/simulado
CCS	<i>Carbon capture and storage</i> – captura e armazenamento de carbono
COP	<i>Conference of the Parties</i> – Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas
DOE	<i>United States Department of Energy</i> – Departamento de Energia dos Estados Unidos
DRMP	Desvio relativo em módulo das pressões
EoS	<i>Equation of state</i> - Equação de estado
EXP	Experimental
GAMS	<i>General Algebraic Modeling System</i>
GDN2	Ghoderao–Dalvi–Narayan 2
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GNL	Gás natural liquefeito
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
GTAP	<i>Global Trade Analysis Project</i> - Projeto de Análise de Comércio Global
HGN	Hidratos de gás natural
JOGMEC	<i>Japan Oil, Gas and Metals Corporation</i> - Corporação Nacional de Petróleo, Gás e Metais do Japão
KITECH	<i>Korea Institute of Industrial Technology</i> - Instituto Coreano de Tecnologia Industrial
LTX	<i>Low temperature separation</i> – separação à baixa temperatura
MDRP	Média dos desvios relativos das pressões
MEG	Monoetilenoglicol
MeOH	Metanol
MES	<i>Mitsui Engineering & Shipbuilding</i> - Mitsui Engenharia e Construção Naval
MH	<i>Metane hydrates</i> – Hidratos de metano
MMscf	<i>Million standard cubic feet</i> - milhões de pés cúbicos padrão

MP	Média ponderada
NC	Número de componentes
NCAV	Número das distintas cavidades possíveis de serem formadas
NK	Número de fases
NP	Número de pontos/condições de equilíbrio equiparáveis
NR	Número de referências sob consulta
NTNU	<i>Norwegian University of Science and Technology</i> – Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia
PC-SAFT	<i>Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory</i> – Teoria Estatística de Fluidos Associativos com Cadeia Perturbada
PgC	Pentagrama de carbono
PIM	Programação inteira mista
PIMNL	Programação inteira mista não-linear
PL	Programação linear
PMC	Programação mista complementar
PNL	Programação não-linear
PR	Peng-Robinson
PVT	Relação pressão-volume-temperatura
Q1	Ponto quádruplo inferior
Q2	Ponto quádruplo superior
RK	Redlich-Kwong
SAFT	<i>Statistical Associating Fluid Theory</i> - Teoria Estatística de Fluidos Associativos
SAT	Saturação
SDBS	<i>Sodium dodecylbenzenesulfonate</i> – dodecil benzeno sulfonato de sódio
SDS	<i>Sodium dodecyl sulfate</i> – dodecil sulfato de sódio
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TBAU	Tetrabutílamônio 10-undecanoato
TEG	Trietilenoglicol
THF	Tetraidrofurano
VDW	Van der Waals
wt%	Percentagem mássica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	33
2	OBJETIVOS	36
3	HIDRATOS: CONCEITUAÇÃO, PROBLEMÁTICA E APLICABILIDADE	37
3.1	TEORIAS DE FORMAÇÃO DOS HIDRATOS	39
3.2	DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DE PESQUISAS SOBRE HIDRATOS	41
3.3	RESERVAS NATURAIS DE HIDRATOS DE GÁS	42
3.4	RESERVAS NATURAIS DE HIDRATOS COMO FONTE DE ENERGIA ...	43
3.5	GÁS NATURAL COMO MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL	46
3.5.1	Problemática dos Hidratos Vinculada a Indústrias de Gás Natural	48
3.5.2	Prevenção de Hidratos em Processos	49
3.5.3	Transporte de Gás Natural por Hidratos (HGN)	52
3.6	APLICABILIDADE DOS HIDRATOS NA REDUÇÃO DO EFEITO ESTUFA	54
3.7	DESSALINIZAÇÃO À BASE DE HIDRATOS (HYDESAL)	58
3.8	APLICABILIDADE DOS HIDRATOS NA ÁREA BIOTECNOLÓGICA	61
3.9	APLICABILIDADE DOS HIDRATOS COMO FLUIDOS DE REFRIGERAÇÃO	62
3.10	APLICABILIDADE DOS HIDRATOS EM CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES/SEPARAÇÃO DE MISTURAS DIVERSAS	64
4	CONCEITUAÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA	65
4.1	CRITÉRIO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	65
4.2	ABORDAGEM GEOMÉTRICA DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO EM SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO HIDRATOS	66
4.3	PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA	68
4.4	REGRA DAS FASES DE GIBBS PARA SISTEMAS NÃO-REATIVOS	72

4.5	ENERGIA DE GIBBS	73
4.6	POTENCIAL QUÍMICO	74
4.7	FUGACIDADE.....	76
4.8	COEFICIENTE DE FUGACIDADE.....	78
4.9	FORMULAÇÃO GAMMA-PHI E PHI-PHI.....	79
4.10	MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	81
4.11	EQUAÇÕES DE ESTADO (EoS)	82
4.11.1	Desenvolvimento Histórico dos Modelos Teóricos e Empíricos das Equações de Estado	83
4.11.2	Desenvolvimento Histórico dos Modelos Semi-Empíricos das Equações Cúbicas de Estado	85
4.11.3	Desenvolvimento Histórico dos Modelos Semi-Empíricos das Equações Não-Cúbicas de Estado	89
4.12	REGRAS DE MISTURAS.....	90
4.13	PROPRIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DE MISTURAS	93
4.14	RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES POLINOMIAIS	94
4.15	INTERPRETAÇÃO DAS RAÍZES DA EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA	95
4.16	ABORDAGEM TERMODINÂMICA DA EQUAÇÃO DE WAALS E PLATTEEUW	96
4.16.1	Avaliação da Função Potencial $\omega(r)$ e Determinação da Constante de Langmuir.....	100
4.16.2	Limitações na Modelagem de Waals e Platteeuw.....	103
5	FUNDAMENTOS DE OTIMIZAÇÃO	105
5.1	PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR (PNL).....	106
5.2	TÉCNICAS DE CONVERGÊNCIA	107
5.3	CONVEXIDADE.....	110
5.4	GAMS - <i>GENERAL ALGEBRAIC MODELING SYSTEM</i>	113
5.5	MÉTODO DO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO (GRG)	115

6	METODOLOGIA	117
6.1	AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE ESTUDO.....	117
6.2	EQUACIONAMENTO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	118
6.3	DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESTADO	119
6.4	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES.....	121
6.5	RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA SRK.....	123
6.6	MODELAGEM TERMODINÂMICA DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR....	126
6.7	MODELAGEM TERMODINÂMICA DA FASE SÓLIDA (HIDRATO).....	127
6.8	MODELAGEM NUMÉRICA.....	133
6.9	ABORDAGEM UTILIZANDO MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	135
6.9.1	Modelagem Termodinâmica das Fases Líquida e Vapor	137
6.9.2	Modelagem Termodinâmica dos Componentes Não-Aquosos na Fase Sólida	138
6.9.3	Modelagem Termodinâmica da Água na Fase Sólida (Hidrato)	139
6.9.4	Potenciais Químicos Padrão e da Estrutura Vazia do Hidrato	139
6.9.5	Modelagem Numérica	140
6.9.6	Aproximações para Modelagem Numérica nos Cálculos do Mínimo de Gibbs.....	142
6.10	VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS	143
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	145
7.1	RESULTADO DO EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE	117
7.1.1	Sistemas Binários.....	145
7.1.2	Condições Diversas na Região do Equilíbrio Trifásico para Sistemas Binários	149
7.1.3	Limitações de Cálculos para Sistemas Binários	150

7.1.4	Sistemas Ternários	151
7.1.5	Sistema com Inibidor CH₄ + MeOH + H₂O	154
7.1.6	Considerações Gerais	156
7.2	CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE E EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO .	156
7.3	FRAÇÕES DE OCUPAÇÃO	159
7.4	VALIDAÇÃO DO MODELO	159
7.4.1	Sistema Binário CH₄ + H₂O	161
7.4.2	Sistema Binário C₂H₆ + H₂O	162
7.4.3	Sistema Binário C₃H₈ + H₂O	164
7.4.4	Sistema Binário i-C₄H₁₀ + H₂O	165
7.4.5	Sistema Binário CO₂ + H₂O	166
7.4.6	Sistema Ternário CH₄ + C₂H₆ + H₂O	167
7.4.7	Sistema Ternário CH₄ + CO₂ + H₂O	169
7.4.8	Sistema com Inibidor CH₄ + MeOH + H₂O	169
7.4.9	Considerações Gerais	170
7.5	RESULTADOS DO EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	170
7.5.1	Frações de Ocupação	178
7.5.2	Energia de Gibbs	179
7.5.3	Considerações Gerais	179
8	CONCLUSÃO	181
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	184
	APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ÁGUA	209
	APÊNDICE B – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA ETANO + ÁGUA	220

APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA PROPANO + ÁGUA	230
APÊNDICE D – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA BUTANO + ÁGUA	237
APÊNDICE E – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA.....	243
APÊNDICE F – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA ESTABELECIDOS 25 % DE ETANO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS	252
APÊNDICE G – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA ESTABELECIDOS 50 % DE ETANO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS	260
APÊNDICE H – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA ESTABELECIDOS 75 % DE ETANO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS.....	268
APÊNDICE I – COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS CALCULADOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA E DADOS EXPERIMENTAIS	276
APÊNDICE J – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA ESTABELECIDOS 25 % DE DIÓXIDO DE CARBONO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS	278
APÊNDICE K – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO +	

DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA ESTABELECIDOS 50 % DE DIÓXIDO DE CARBONO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS	284
APÊNDICE L – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA ESTABELECIDOS 75 % DE DIÓXIDO DE CARBONO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS	290
APÊNDICE M – COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS CALCULADOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA E DADOS EXPERIMENTAIS	296
APÊNDICE N – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + METANOL + ÁGUA ESTABELECIDOS 5 % EM MASSA DE METANOL NA FASE LÍQUIDA	300
APÊNDICE O – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + METANOL + ÁGUA ESTABELECIDOS 10 % EM MASSA DE METANOL NA FASE LÍQUIDA	305
APÊNDICE P – COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS CALCULADOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + METANOL + ÁGUA E DADOS EXPERIMENTAIS	310
ANEXO A – Propriedades Críticas das Espécies Puras	312
ANEXO B – Parâmetros de Interação Binária.....	314
ANEXO C – Número de Cavidades por Molécula de Água	315
ANEXO D – Parâmetros para Cálculo da Constante de Langmuir	316
ANEXO E – Parâmetros das Propriedades de Transição de Estado da Água	318
ANEXO F – Potenciais Químicos Padrão	319

1 INTRODUÇÃO

Hidratos são estruturas cristalinas constituídas por moléculas de água e compostos de baixo peso molecular, sendo favorecidos em condições de altas pressões e baixas temperaturas. Neste contexto, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água formam rígidas cavidades que permitem o aprisionamento de um ou mais compostos hospedeiros, estabilizando assim a estrutura cristalina através de interações do tipo van der Waals (HOLDER; MOKKA; WARZINSKI, 2001; PARRISH; PRAUSNITZ, 1972; SLOAN; KOH, 2008).

Estudos acerca desses cristais remontam há mais de 200 anos; entretanto, interesses práticos surgiram de fato apenas por volta de 1930 devido à observação e comprovação da formação de hidratos em tubulações de indústrias de óleo e gás (GIAVARINI; HESTER, 2011; JEFFREY; MCMULLAN, 1967). O setor industrial reconheceu, a partir de então, o quão importante são as investigações relacionadas a hidratos de gás, incentivando a ampliação dos horizontes de pesquisas na área, principalmente àquelas referentes às condições de formação do hidrato e às diferentes alternativas para sua inibição (CHARIN; SUM, 2017), levando a pesquisa do campo acadêmico para um campo altamente aplicável.

Embora inicialmente designado como uma problemática para o setor industrial, a comprovação da existência de reservas naturais de hidratos de gás permitira que programas de pesquisas de exploração desses cristais como fontes não-convencionais de energia começassem a ser extensivamente desenvolvidas (MAKOGON, 1981). De fato, os combustíveis fósseis, que na atualidade lideram o *ranking* na produção mundial de energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2019), estarão disponíveis apenas por mais 57 anos (BP PIC, 2013); em contrapartida, uma pequena porcentagem de todo esse gás proveniente das reservas naturais de hidratos pode atender às demandas energéticas por centenas de anos (ARORA; CAMEOTRA; BALOMAJUMDER, 2014; TAYLOR et al., 2004).

À parte tais circunstâncias, o aprofundamento nos estudos acerca de hidratos tem permitido uma flexibilização nas possibilidades de sua aplicação, de forma a constituir até mesmo alternativas promissoras para a solução de questões globais importantes, a exemplo das mudanças climáticas. Devido à sua grande capacidade de armazenar gases (1 m³ de hidrato pode conter aproximadamente 180 m³ de gás (GUDMUNDSSON; PARLAKTUNA; KHOKHAR, 1994; ROGERS, 1999; SUN; KANG, 2016)), os hidratos podem encapsular

compostos de carbono com posterior descarte adequado minimizando assim anomalias cada vez maiores no efeito estufa (BALIBAR, 2017; RACKLEY, 2017). Esse método de captura de gases pode ser estendido objetivando-se o armazenamento e transporte de compostos gasosos, como gás natural ou hidrogênio, com maior segurança e economia (KEZIRIAN; PHOENIX, 2017; TAYLOR et al., 2004).

Todas essas e demais aplicabilidades dos hidratos de gás, apesar de factíveis, necessitam de estudos ainda mais aprofundados de forma a ampliar o conhecimento dos processos como um todo, tornando assim as tecnologias altamente eficientes, substancialmente seguras e atrativas em larga escala. (BABU et al., 2018; FEELEY et al., 2008; QANBARI et al., 2012; RACKLEY, 2017; SUBRAMANI; JACANGELO, 2015; XU et al., 2013). Destarte, muitos projetos de pesquisa na área continuam sendo desenvolvidos e aprimorados para uma sólida e plena avaliação das predições do equilíbrio termodinâmico de sistemas com tendência à formação de hidratos.

Este critério de equilíbrio estável para sistemas fechados sujeitos a distintas restrições corresponde a uma condição bem estabelecida na termodinâmica e pode ser apresentado de várias formas equivalentes (KORETSKY, 2007; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SANDLER, 1999; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007). Uma delas diz respeito ao critério de isofugacidade, metodologia mais comumente utilizada para o cálculo do equilíbrio de fases nesses sistemas (BHAWANGIRKAR; ADHIKARI; SANGWAI, 2018; HOLDER; MOKKA; WARZINSKI, 2001; JOSHI; MEKALA; SANGWAI, 2012; LI et al., 2019; MOHAMMADI et al., 2014; SEYED et al., 2014).

Para tal, faz-se necessária a predileção por um modelo termodinâmico que descreva adequadamente o comportamento das fases fluidas, utilizando-se equações que forneçam dados volumétricos confiáveis sobre toda a faixa da integral (DANESH, 1998; GROVE, 2019). A grande quantidade de modelos disponíveis, dentre eles modelos empíricos, teóricos e semi-empíricos de equações cúbicas e não-cúbicas de estado tornam a escolha e o subsequente cálculo relativamente complexos (ALVEZ, 1998; PATEL; TEJA, 1982).

Em contrapartida, a modelagem termodinâmica dos componentes não-aquosos e também da água na fase sólida referente ao hidrato pode ser determinada a partir de equações mais específicas e limitadas (MICHELSEN, 1991; WAALS; PLATTEEUW, 1959) que descrevam adequadamente, por sua vez, a estrutura cristalina do hidrato. Ambos os modelos utilizam da mecânica estatística para embasamento teórico metodológico.

Devido à dificuldade e complexidade de todo este procedimento para determinação do equilíbrio termodinâmico a partir do cálculo das condições de isofugacidade, alguns pesquisadores tem utilizado uma metodologia alternativa/complementar ao critério da isofugacidade para determinação do equilíbrio de fases a partir da minimização da Energia de Gibbs (CRISPO; LANG; SERVIO, 2014; LUNDGAARD; MOLLERUP, 1992; MARTÍN; PETERS, 2009; WHITE; JOHNSON; DANTZIG, 1958).

O método proposto não faz distinção entre as fases presentes no sistema, tornando-se factível ao focar os cálculos no valor do potencial químico das espécies constituintes (WHITE; JOHNSON; DANTZIG, 1958) sob condições de temperatura e pressão constantes; a existência da fase e a composição de cada uma são determinadas apenas após a conclusão do método, resultando nas condições de isofugacidade caso as fases de fato existam.

Essa metodologia, acoplada a algoritmo adequado e à utilização de *software* convenientemente robusto para resolução, garante matematicamente a obtenção de um ótimo local (ROSENTHAL, 2012), adequado para determinação do valor mínimo da função objetivo relacionado ao valor da Energia de Gibbs e, conseqüentemente, analisa de forma fácil e concisa as condições de formação de hidratos nos respectivos sistemas de interesse sob investigação.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste na modelagem termodinâmica e determinação do equilíbrio de fases de sistemas com tendência à formação de hidratos, estudando-se as condições de formação desses cristais nos respectivos sistemas e avaliando-se, subsequentemente, o número de fases presentes e as composições de cada uma delas.

Os objetivos específicos consistem em:

- a) Determinação dos sistemas de estudo metano + água, etano + água, propano + água, iso-butano + água, dióxido de carbono + água, metano + etano + água, metano + dióxido de carbono + água, metano + metanol + água;
- b) modelagem termodinâmica das fases líquida e vapor utilizando-se a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong;
- c) modelagem termodinâmica da água na fase sólida (hidrato) baseando-se nas equações de Van de Waals e Platteeuw;
- d) cálculo do equilíbrio termodinâmico do sistema utilizando-se o método da isofugacidade;
- e) modelagem termodinâmica dos componentes não-aquosos na fase sólida (hidrato) baseada em uma generalização dos trabalhos de Michelsen;
- f) cálculo do equilíbrio de fases do sistema utilizando-se a metodologia referente à minimização da Energia de Gibbs, sob temperatura e pressão especificadas;
- g) emprego do *software* GAMS para resolução dos problemas de equilíbrio empregando técnicas de otimização com auxílio de programação não-linear;
- h) comparação dos resultados obtidos com dados experimentais disponibilizados na literatura.

3 HIDRATOS: CONCEITUAÇÃO, PROBLEMÁTICA E APLICABILIDADE

Os hidratos são estruturas cristalinas não-estequiométricas constituídas por moléculas de água e compostos de baixo peso molecular, sendo formados em condições de altas pressões e baixas temperaturas. As ligações de hidrogênio entre as moléculas de água formam rígidas cavidades que permitem o aprisionamento de um ou mais compostos hospedeiros; estes, por sua vez, estabilizam a estrutura cristalina ao interagirem com as moléculas de água após sofrerem a indução da formação de um momento dipolar, sendo essa força intermolecular mais comumente conhecida como interação de van der Waals (HOLDER; MOKKA; WARZINSKI, 2001; PARRISH; PRAUSNITZ, 1972; SLOAN; KOH, 2008). Ao serem aprisionadas, essas moléculas não se difundem através da rede cristalina (SLOAN; KOH, 2008).

Esses hidratos são classificados de acordo com a disposição das moléculas de água na estrutura cristalina, formando estruturas do tipo I, II e H. As duas primeiras são comumente encontradas na indústria petrolífera; a última, por sua vez, não é muito recorrente (CARROLL, 2002). Uma segunda classificação menos usual fora descrita por Jeffrey e McMullan (1967), levando em consideração a natureza química e estequiometria das espécies hóspedes.

A mais simples estrutura, referente ao tipo I, apresenta 46 moléculas de água por unidade de célula e a possibilidade de formação de diferentes tipos de cavidades: duas cavidades pequenas dodecaédricas pentagonais regulares (nomenclatura 5^{12} , na qual $n_i^{m_i}$ representa o formato da estrutura de cada cavidade, sendo m_i o número de faces da cavidade em questão e n_i o número de arestas da respectiva face (SLOAN; KOH, 2008)) de 7,8 Å de parâmetro de rede, ou seis cavidades grandes tetradecaédricas (doze faces pentagonais e duas faces hexagonais - $5^{12}6^2$) de 8,6 Å de parâmetro de rede. As moléculas hóspedes típicas apresentam diâmetro na faixa de 410 - 580 pm, a exemplo de metano, etano, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio (CARROLL, 2002; HANDA; TSE, 1986).

Já estruturas do tipo II apresentam 136 moléculas de água por unidade de célula e também a possibilidade de diferentes tipos de cavidades: dezesseis cavidades pequenas dodecaédricas pentagonais regulares (5^{12}) de 7,8 Å de parâmetro de rede, ou oito cavidades grandes hexadecaédricas (doze faces pentagonais e quatro faces hexagonais - $5^{12}6^4$) de 9,5 Å de parâmetro de rede. As moléculas hóspedes típicas correspondem a propano, iso-butano e dinitrogênio (CARROLL, 2002; HANDA; TSE, 1986).

Em contrapartida, as raras estruturas, tanto artificiais quanto naturais, do tipo H (SLOAN, 2010) apresentam 34 moléculas de água por unidade de célula e também a possibilidade de diferentes tipos de cavidades: três cavidades pequenas dodecaédricas pentagonais regulares (5^{12}) de 7,8 Å de parâmetro de rede, duas cavidades médias dodecaédricas irregulares (três faces quadradas, seis faces pentagonais e três faces hexagonais - $4^35^66^3$) de 8,1 Å de parâmetro de rede e uma cavidade grande icosaédrica irregular (doze faces pentagonais e oito faces hexagonais - $5^{12}6^8$) de 11,2 Å de parâmetro de rede. As moléculas hóspedes típicas correspondem principalmente àquelas de longas cadeias carbônicas ramificadas, normalmente formadas a partir de cinco átomos de carbono. Deve-se frisar que a grande maioria dessas moléculas não é verificada em análises de gás natural (CARROLL, 2002).

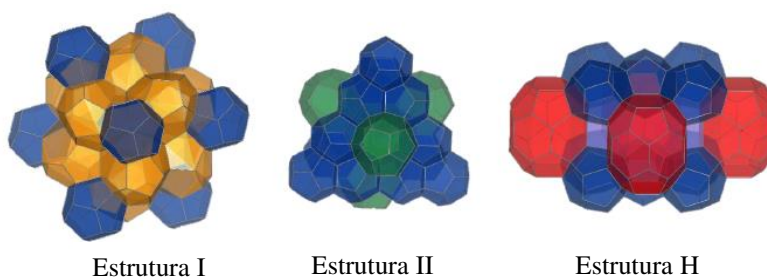
Essas informaç relacionadas às estruturas dos hidratos são sintetizadas no Quadro 3.1; em contrapartida, as representações tridimensionais do conjunto de estruturas I, II e H são retratadas na Figura 3.1, tendo elas sido desenvolvidas por Vanderlei (2018) com auxílio do *software* Vesta, um visualizador tridimensional de modelos estruturais e morfologias cristalinas (MOMMA; IZUMI, 2008), versão 3.2.1 do Windows. As respectivas unidades cristalinas, por sua vez, podem ser verificadas na Figura 3.2.

Quadro 3.1 – Resumo das propriedades estruturais dos hidratos

Estrutura	I		II		H		
Cavidade	Pequena	Grande	Pequena	Grande	Pequena	Média	Grande
Célula Unitária	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Parâmetro de Rede (Å)	7,8	8,6	7,8	9,5	7,8	8,1	11,2
Moléculas Típicas	CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S		C ₂ H ₈ , C ₄ H ₁₀		C ₅ +		

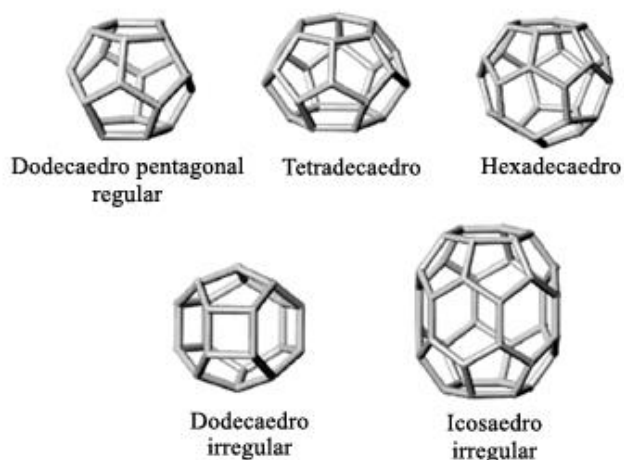
Fonte: Próprio Autor (2019)

Figura 3.1 – Representação tridimensional do conjunto de estruturas I, II e H



Fonte: Adaptado de Vanderlei (2018)

Figura 3.2 – Unidades cristalinas para as diferentes famílias estruturais dos hidratos



Fonte: Adaptado de Sloan e Koh (2008)

Além dos compostos hidrofóbicos constituídos por gases ou líquidos já citados, há outros três diferentes tipos de moléculas hóspedes e, conseqüentemente, outras diferentes interações que mantêm a estrutura do hidrato: gases acidogênicos solúveis em água, cujos cristais de hidratos formados ainda não foram estudados em sua plenitude; compostos polares solúveis em água, a exemplo de óxido de etileno, oxaciclopentano e dioxano; compostos iônicos solúveis em água, a exemplo de $(\text{iso-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$, F^- , WO_4^{2-} e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^-$ (WALTON, 1972).

3.1 TEORIAS DE FORMAÇÃO DOS HIDRATOS

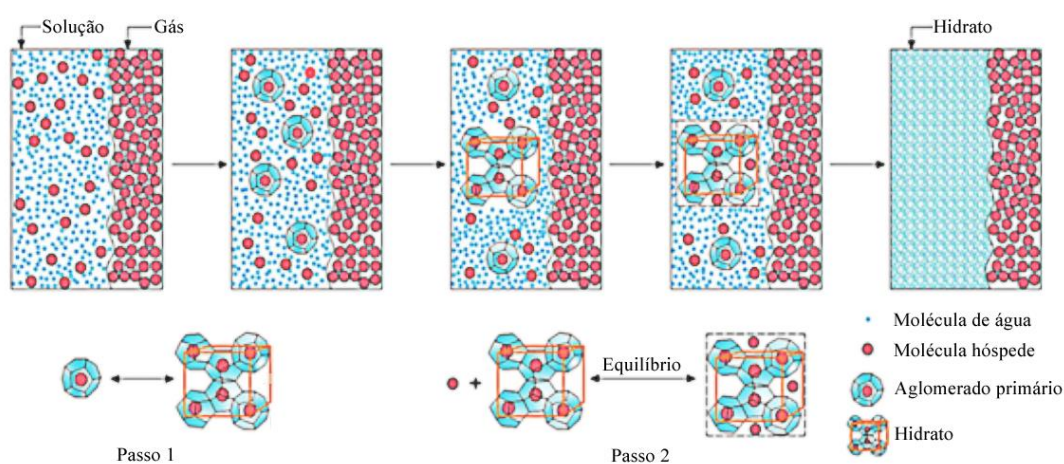
O processo de formação da estrutura cristalina de hidratos corresponde mais a um processo físico do que um processo químico, constituído de duas etapas principais: nucleação e crescimento (ABAY, 2011; KE; SVARTAAS; CHEN, 2019). Além disso, a condição para formação do hidrato é dependente da natureza das moléculas hóspedes, bem como frequência de colisão dessas moléculas com a superfície aquosa; essa frequência de colisão, por sua vez, é função das condições de temperatura e pressão do sistema (SLOAN; KOH, 2008).

Long (1994) propôs que, em um sistema a nível microscópico, a formação de cristais de hidrato é evidenciada após moléculas do gás serem atraídas para a zona interfacial gás - líquido como consequência das forças atrativas exercidas pela superfície. Ao atingir uma concentração crítica na interface, dá-se início ao processo de absorção do gás na própria superfície aquosa e, em seguida, rearranjo das moléculas de água ao redor das moléculas de

gás, formando estruturas que vão se aglomerando ao longo da superfície gasosa, seguido de um rápido crescimento dos cristais, dependente das taxas de transferência de massa.

Chen e Guo (1998), por sua vez, propuseram que a formação do hidrato não ocorre necessariamente na interface gás - líquido, mas sim na solução aquosa, local no qual moléculas hóspedes dissolvidas se combinam com as moléculas de água circundantes, formando aglomerados primários. Estes, por sua vez, unem-se uns aos outros para formar a estrutura básica do hidrato, dando origem a cavidades que, posteriormente, absorverão gás, resultando na propriedade não-estequiométrica dos hidratos. Esse processo esquemático é representado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Mecanismo de nucleação do hidrato



Fonte: Adaptado de Cui et al. (2018)

Várias outras teorias foram propostas para entender como de fato ocorre o processo de nucleação dos cristais de hidratos; entretanto, nenhuma fora suficiente para obtenção de uma compreensão holística do processo e, devido à dificuldade em se obter evidências diretas de nucleação, simulações moleculares são opções para o estudo dessas vias (CUI et al., 2018; KE; SVARTAAS; CHEN, 2019).

Deve-se frisar que um longo tempo de indução para ocorrência da nucleação é favorável para garantir pleno escoamento de óleo e gás em tubulações; em contrapartida, pequenos tempos de indução são necessários em aplicações relacionadas à separação de misturas, a exemplo de correntes contendo altos teores de dióxido de carbono, dessalinização da água e armazenamento e transporte de gás natural (CUI et al., 2018).

Assim sendo, a compreensão da plena ocorrência do procedimento de nucleação e crescimento do cristais de hidratos consistirá em fator primordial para que a inibição ou

promoção cinética desse processo ocorra de forma eficiente (KASHCHIEV; FIROOZABADI, 2002) nos sistemas de interesse, ampliando dessa forma a aplicabilidade em larga escala da abordagem de hidratos.

3.2 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DE PESQUISAS SOBRE HIDRATOS

Estudos acerca de hidratos remontam há mais de 200 anos. Em 1778, Joseph Priestley obteve cristais que afundavam na água (diferentemente de cristais de gelo, de densidade menor quando comparada à água líquida) ao impregnar dióxido de enxofre (*vitriolic acid air*) em água a uma temperatura de aproximadamente $-8,3^{\circ}\text{C}$ sob pressão atmosférica (PRIESTLEY, 1790). Entretanto, a descoberta não apresentara valor prático ou teórico na época, além da denominação hidrato não ter sido utilizada (JEFFREY; MCMULLAN, 1967) e, portanto, não foram dadas as devidas importâncias à pesquisa.

O primeiro estudo de fato reportado referindo-se à formação de hidrato remete a Sir. Humphry Davy, tendo ele obtido cristais de hidrato de cloro a partir do resfriamento de uma solução aquosa do mesmo gás (DAVY, 1810).

Até o final do século XIX, vários outros estudos acerca dos processos de cristalização, composição e termodinâmica dos hidratos foram divulgados (JEFFREY; MCMULLAN, 1967). Villard (1897) investigou a formação de uma extensa gama desses cristais, dentre eles hidratos de hidrocarbonetos leves. Roozeboom (1885), por sua vez, definiu o esboço de diagrama de fases com base nas medidas experimentais de hidratos de gás.

Já no século XX, De Forcrand apresentou contribuições significativas no estudo desses cristais, investigando a formação de diversos outros hidratos, como aqueles formados por nitrogênio, oxigênio e gases nobres (FORCRAND, 1923, 1925; FORCRAND; THOMAS, 1897;). Waals e Platteeuw desenvolveram tratamentos termodinâmicos estatísticos de sistemas contendo hidratos (WAALS, 1956; WAALS; PLATTEEUW, 1956, 1959).

Interesses práticos surgiram de fato apenas por volta de 1930 após a observação da formação de hidratos em tubulações de indústrias petrolíferas (GIAVARINI; HESTER, 2011; JEFFREY; MCMULLAN, 1967). Hammerschmidt (1934) demonstrou a nível laboratorial que os sólidos encontrados nas tubulações não eram de gelo, mas sim de cristais de hidratos. O setor industrial reconheceu, então, o quão importante seriam os estudos relacionados a esses cristais, incentivando a ampliação dos horizontes de pesquisas na área,

principalmente àquelas referentes às condições de formação do hidrato e meios de preveni-los.

Em meados de 1960, a ideia da possibilidade da existência de reservas naturais de hidratos de gás foi concebida após perfuração do campo de Messoyaka, na Sibéria, em 1963. Ao provar que essas reservas poderiam constituir importantes recursos energéticos, Makogon permitiu que programas de pesquisas de exploração de hidratos de gás como fontes não-convencionais de energia começassem a ser extensivamente desenvolvidos, tendo sido publicados aproximadamente 9000 trabalhos referentes a hidratos provenientes de reservas naturais nos últimos quarenta anos (MAKOGON, 1965, 1966, 1981, 2010).

3.3 RESERVAS NATURAIS DE HIDRATOS DE GÁS

A ocorrência de hidratos em reservas naturais é viabilizada em regiões suficientemente frias e pressurizadas, de forma que a estrutura dos cristais de hidratos seja estabilizada, a exemplo de solos submarinos e regiões de *permafrost* – regiões de solo permanentemente congelados (MENEZES, 2011).

Os gases verificados em reservas naturais podem ser originados por biogênese ou podem ser provenientes da degradação termoquímica (DOOSE et al., 2007; KVENVOLDEN; MCMENAMIN, 1980). A decomposição da matéria orgânica por bactérias anaeróbicas em condições adequadas de altas pressões e baixas temperaturas, presença de água intersticial e ausência de sulfato propicia a formação de hidratos de gás (BIDLE; KASTNER; BARLETT, 1999; CRAGG et al., 1996), sendo o gás metano majoritariamente formado (na faixa de 60 % a 90 %) (CLAYPOOL; DOOSE et al., 2007; PRESLEY; KAPLAN, 1973). Já as reações térmicas de desestruturação da matéria orgânica fóssil favorecem a formação de maiores concentrações de hidrocarbonetos mais pesados em comparação ao metano (SCHOELL, 1980; STAHL, 1974). Os gases aqui formados em regiões de altas temperaturas migram para a superfície do pacote sedimentar até que as condições de temperatura e pressão para formação do hidrato sejam atingidas (CLENNELL, 2000).

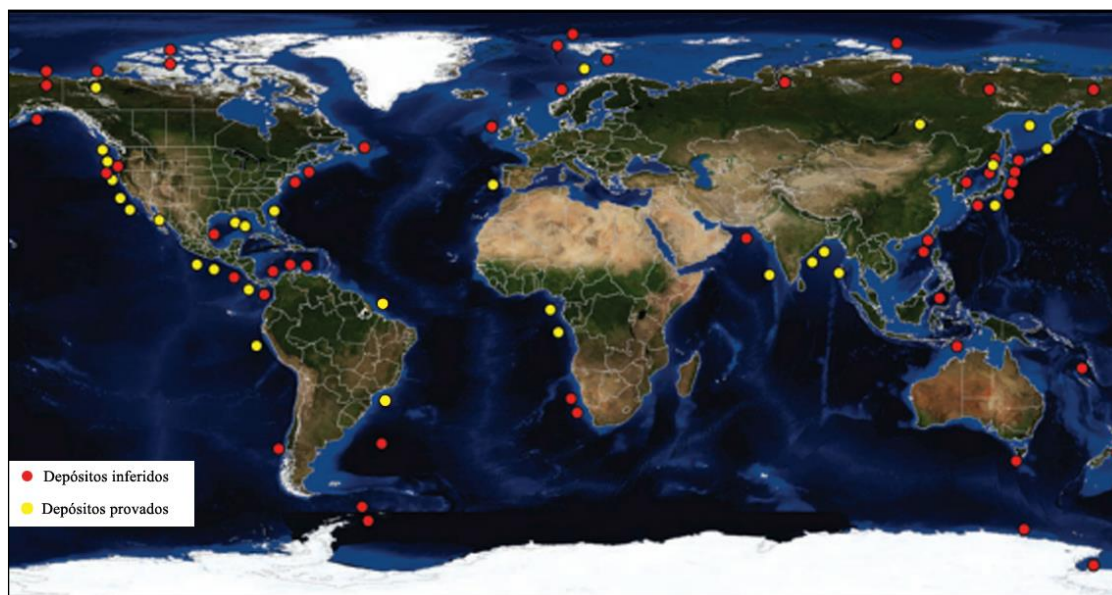
A extensão exata das reservas naturais de hidratos de gás ainda não é bem definida. Estudos geológicos, geoquímicos e geofísicos podem auxiliar na sugestão da localização dessas reservas (KVENVOLDEN; GINSBURG; SOLOVIEV, 1993; KVENVOLDEN; MCMENAMIN, 1980).

Os estudos geológicos realizam a inferência da possibilidade de existência de hidratos em regiões onde temperatura, pressão, teor de material orgânico e devidas taxas de

sedimentação favorecem a formação dos mesmos (CLENELL, 2000); já estudos geoquímicos provam a existência de gases nos sedimentos recolhidos (KVENVOLDEN; MCMENAMIN, 1980). Em contrapartida, análises geofísicas fazem inferência a partir da observação das refrações sísmicas em anomalias na zona de estabilidade do hidrato utilizando o método BRS - *bottom-simulating reflection* (KVENVOLDEN; GINSBURG; SOLOVIEV, 1993; SHIPLEY et al., 1979).

Potenciais depósitos de hidratos de gás podem se estender por aproximadamente $1,5 \times 10^{16} \text{ m}^3$ ao longo do planeta, estando 97 % deles em regiões subaquáticas e o restante nos solos (MAKOGON, 1981), totalizando $2,0 \times 10^{16} \text{ m}^3$ de metano (TAYLOR et al., 2004). Em suma, aproximadamente 220 reservas naturais de hidratos de gás já foram identificadas (MAKOGON, 1981), e uma visão geral das mesmas pode ser verificada na Figura 3.4. Estima-se que a quantidade de hidratos de gás provenientes de reservas naturais ultrapasse todos os recursos convencionais de óleo e gás (CLENELL, 2000).

Figura 3.4 – Reservas naturais de hidratos de gás provadas/inferidas ao longo do planeta



Fonte: Adaptado de Hester e Brewer (2009)

3.4 RESERVAS NATURAIS DE HIDRATOS COMO FONTE DE ENERGIA

Vários países, desde então, iniciaram trabalhos de pesquisa e amostragem de hidratos de gás provenientes dessas reservas para a utilização do gás como possível matriz energética, visto que a utilização de combustíveis fósseis como energia será possível apenas por mais 57 anos (BP PIC, 2013), e uma pequena porcentagem de todo esse gás das reservas

naturais de hidratos pode atender às demandas energéticas por centenas de anos (ARORA; CAMEOTRA; BALOMAJUMDER, 2014; TAYLOR et al., 2004). Alguns desses projetos devem ser citados, a exemplo dos esforços para identificação de mais de 250 poços em cinco áreas distintas pelo Canadá, do Programa Nacional de Hidratos de Gás pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (*United States Department of Energy - DOE*), do projeto de pesquisa “MH 21” desenvolvido pelo Japão, para a exploração experimental dos hidratos para o suprimento de energia (LIU et al., 2012; MAX; JOHNSON; DILLON, 2006). Apenas outras duas regiões apresentam esse procedimento de exploração experimental, sendo elas o campo de Messoyaka, na Sibéria, e o campo de Mallik, no Canadá (CHONG et al., 2016; SLOAN; KOH, 2008).

Com o projeto de pesquisa “MH 21”, espera-se que o Japão se torne o primeiro país a prospectar hidratos de metano de reservas naturais em escala comercial a nível nacional, e perspectivas de exploração conjuntas à Alemanha e Estados Unidos pretendem aumentar a produção até 2026 (ARORA; CAMEOTRA; BALOMAJUMDER, 2014).

No Brasil, estudos geofísicos já haviam inferido a existência de hidratos na Foz do Amazonas até a Bacia de Pelotas (FONTANA; FREITAS, 2006; OLIVEIRA; VILHENA; COSTA, 2010; SAD et al., 1998). Mais recentemente, estudos geoquímicos comprovaram a existência de hidratos de gás na Bacia de Pelotas (MILLER et al., 2015), cujas amostras recolhidas são representadas na Figura 3.5, e também na Foz do Amazonas (KETZER et al., 2019).

Estima-se que a Bacia de Pelotas apresente $780 \times 10^{12} \text{ ft}^3$ de metano nessa reserva natural de hidratos (SAD et al., 1998); para a Foz do Amazonas, estimam-se $430 \times 10^{12} \text{ ft}^3$ do mesmo gás (KETZER et al., 2019; SAD et al., 1998).

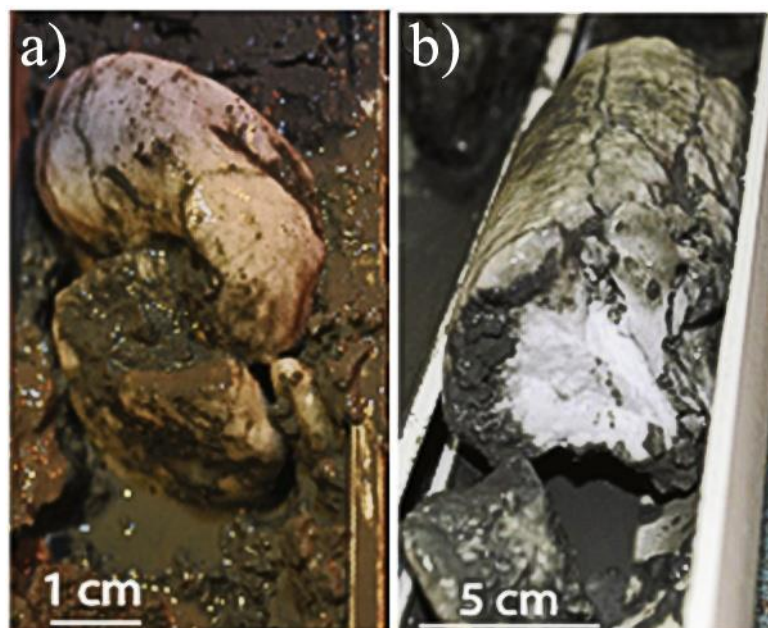
Vários outros trechos da região costeira atingem critérios que possibilitam a presença de hidratos de gás, como teor adequado de material orgânico e altas taxas de sedimentação para a preservação desse material. Entretanto, a falta de tecnologia e de dados concretos acerca da distribuição dos hidratos impossibilitam maiores esforços para amostragem e exploração comercial das reservas naturais de hidratos de gás em território brasileiro (CLENELL, 2000).

De fato, a dificuldade na exploração dos hidratos de gás é constatada visto que sua prospecção diverge daquelas convencionais verificadas em explorações de óleo e gás devido à necessidade da dissociação do hidrato após o deslocamento da condição de estabilidade do mesmo, sendo esse deslocamento realizado a partir de diferentes técnicas, a exemplo da

despressurização da região onde o hidrato se encontra, utilização de inibidores termodinâmicos ou estímulos térmicos (ARORA; CAMEOTRA; BALOMAJUMDER, 2014).

Figura 3.5 – Amostras de hidratos de gás recolhidas na Bacia de Pelotas

a) Hidratos de 2 a 3 cm de diâmetro; b) Camadas de mais de 25 cm de espessura



Fonte: Adaptado de Miller et al. (2015)

O campo de Messoyaka utiliza uma combinação de técnicas de despressurização e injeção química de metanol e cloreto de cálcio, obtendo-se até 3×10^5 m³ de gás metano diariamente (MAKOGON, 1981). Entretanto, neste campo também há camadas de gás livres de hidratos, sendo duvidoso, portanto, o real volume de gás originário das camadas de hidratos (CHONG et al., 2016).

Em contrapartida, no campo de Mallik, métodos combinados de despressurização e estímulos térmicos são utilizados para prospecção experimental de gás proveniente de reservas naturais de hidratos (LIU et al., 2012), e taxas de produção diária de gás atingiram a faixa 2.000 - 3.000 m³ (CHONG et al., 2016).

Todas essas tecnologias ainda devem ser aperfeiçoadas, bem como a plena compreensão do mecanismo de formação do hidrato nessas reservas, de forma que a prospecção do gás em grande escala nas reservas naturais de hidratos seja realizada de forma segura e eficiente. Um colapso estrutural nesses reservatórios ocasionado acidentalmente poderia acarretar em uma imensa liberação de gás, afetando diretamente as margens continentais devido ao abalo sísmico e ocasionando drásticas anomalias no efeito estufa, visto

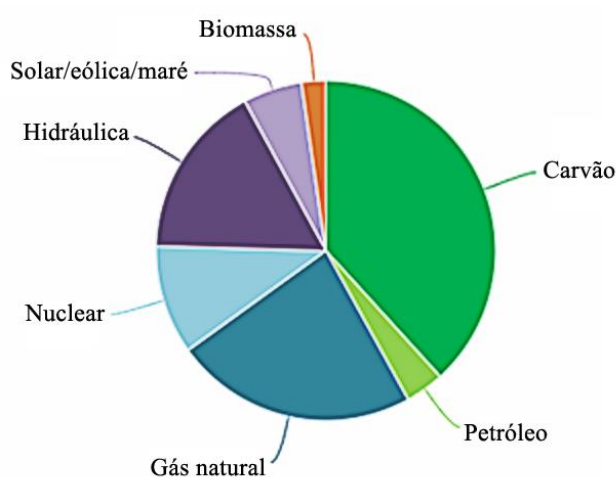
um aumento repentino na concentração de gás metano no oceano e, posteriormente, na atmosfera, sendo esse gás 21 vezes mais potente em comparação ao dióxido de carbono em questões referentes ao efeito estufa (CHONG et al., 2016). Assim sendo, tecnologias de monitoramento do processo também devem ser aplicadas para a permanente estabilidade do reservatório (LIU et al., 2012; LOWRIE; DEAN; LUTKEN, 2004).

3.5 GÁS NATURAL COMO MATRIZ ENERGÉTICA MUNDIAL

O acesso aos serviços de energia é fundamental para o suprimento das necessidades humanas e impulsionamento do desenvolvimento econômico de um país, visto que afeta a produtividade, saúde e educação da população (UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME, 2007). Novos complexos organizacionais, tecnológicos e sociais são apenas viabilizados quando um alto fornecimento de energia é disponibilizado (CLEVELAND et al., 1999).

Dentre as diversas matrizes energéticas disponíveis, deve-se frisar a grande participação do gás natural na produção mundial de energia elétrica a partir dos anos 80, com perspectiva de manter tal posição no médio prazo (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008); essa posição pode ser verificada na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Participação das matrizes energéticas na produção mundial de energia elétrica em 2016



Fonte: Adaptado de Agência Nacional de Energia Elétrica (2008)

O gás natural tem sido uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente quando comparado ao petróleo, visto que emite menos dióxido de carbono, nitrogênio e enxofre na atmosfera (HEAT et al., 2014; SUN; LI, 2015) e também não emite resíduos de carbono dentro de motores (GÁS..., c2014), comportamentos que permitiram tal aumento expressivo em sua prospecção (AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, 2008).

A nível mundial, aproximadamente 3×10^{12} m³ de gás natural foram explorados apenas em 2011 para suprir demandas energéticas; essa data corresponde à mais recente cujos dados foram disponibilizados pelo Projeto de Análise de Comércio Global (GTAP - *Global Trade Analysis Project*) (KAN et al., 2019).

No Brasil, a utilização de gás natural começou de forma modesta por volta de 1940 na Bahia, atendendo a indústrias localizadas no Recôncavo Baiano (SANTOS et al., 2009). No final da década de 1950, iniciaram-se os esforços exploratórios na Bacia do Espírito Santo (ÁVILA, 2015). No entanto, fora a partir de 1970 que a exploração de gás aumentara significativamente após a descoberta da Bacia de Campos e de Santos. O incremento na produção próximo ao Rio de Janeiro na Bacia de Campos permitira a flexibilização na comercialização do gás, elevando sua participação na matriz energética nacional. Com o início da operação do gasoduto Brasil-Bolívia em 1999, houve um aumento expressivo na oferta nacional de gás natural e consequente redução dos custos, estimulando o consumo deste combustível e aumentando a perspectiva de realização de projetos de termelétricas a gás (SANTOS et al., 2009).

Mais recentemente, a descoberta e operação exploratória na camada pré-sal permitiram um salto na produção de óleo e gás, atingindo, em 2018, a marca de aproximadamente $2,63 \times 10^6$ barris de óleo e gás (PRODUÇÃO..., 2019), e um volume até então recorde de gás correspondente a 117×10^6 m³ explorado diariamente (PRODUÇÃO..., 2018), colocando o Brasil em posição estratégica no que se refere à demanda energética mundial.

Apesar do gás natural ainda ocupar o terceiro lugar dentre as matrizes energéticas nacionais ofertadas para produção de energia elétrica, a evolução em sua prospecção fora muito expressiva, correspondente a 5650 % no período de 1973 a 2007 (BP PIC, 2008).

Esse aumento na perspectiva da utilização de óleo e principalmente gás natural a nível mundial no médio prazo requer altos investimentos em tecnologia para prospecção e exploração. Quaisquer problemas inerentes podem interromper o movimento da cadeia da indústria de energia. A mais urgente preocupação, portanto, para que essa cadeia não seja

paralisada consiste na plena garantia do escoamento dos fluidos multifásicos em tubulações petrolíferas (SLOAN, 2003; SLOAN; KOH, 2008).

3.5.1 Problemática dos Hidratos Vinculada a Indústrias de Gás Natural

Ao serem prospectados, os fluidos multifásicos esfriam ao longo da seção reta da tubulação, atingindo condições de baixas temperaturas e pressões ainda relativamente altas, propícias para formação de cristais de hidratos.

Essa aglomeração de hidratos forma duas seções na tubulação; uma seção de alta pressão, compreendida entre o poço e o cristal de hidrato, e uma segunda seção de baixa pressão, localizada entre o cristal e a zona de recuperação do fluido. Dependendo da diferença de pressão verificada, a tubulação pode explodir (LACHANCE; SLOAN; KOH, 2009).

Essas explosões, apesar de não serem corriqueiras, já foram reportadas. Em 4 de janeiro de 1966, na França, a formação de hidratos em tubulações atrelada a práticas inadequadas de drenagem de água de tanques contendo hidrocarbonetos resultaram na explosão de cinco tanques de GLP, dois vasos pressurizados e tanques de armazenamento de líquidos inflamáveis. No total 18 pessoas morreram, e outras 84 ficaram feridas (BUNN; HAILWOOD, 2016).

Mais recentemente, em fevereiro de 2014, nos Estados Unidos, reportou-se uma explosão em tubulação de gás natural em Tioga ocasionada pela formação de hidratos. Apesar do incidente, não houve feridos e nem mesmo grandes danos a propriedades de terceiros (HOLDMAN, 2014).

Normalmente, essa ocorrência da formação de hidratos em tubulações é averiguada em estados transientes de operação, como início do processo, reinícios após parada emergencial ou devido à presença de água decorrente de falhas em equipamentos desidratadores. Processos contínuos apresentam vários modos de conter a nucleação, crescimento e aglomeração de hidratos e manter o sistema fora da zona de estabilidade desses cristais (CHARIN; SUM, 2017).

Independente da extensão do bloqueio da linha, essa aglomeração de hidratos causa, no mínimo, longas paradas na produção, grandes perdas econômicas e interrupção parcial da cadeia da indústria de energia (SLOAN, 2003). Uma amostra da extensão do problema relacionada a esse bloqueio de linhas de transporte de gás natural pode ser verificada na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Bloqueio de tubulação de gás natural pela formação de hidratos



Fonte: Zarinabadi e Samimi (2011)

3.5.2 Prevenção de Hidratos em Processos

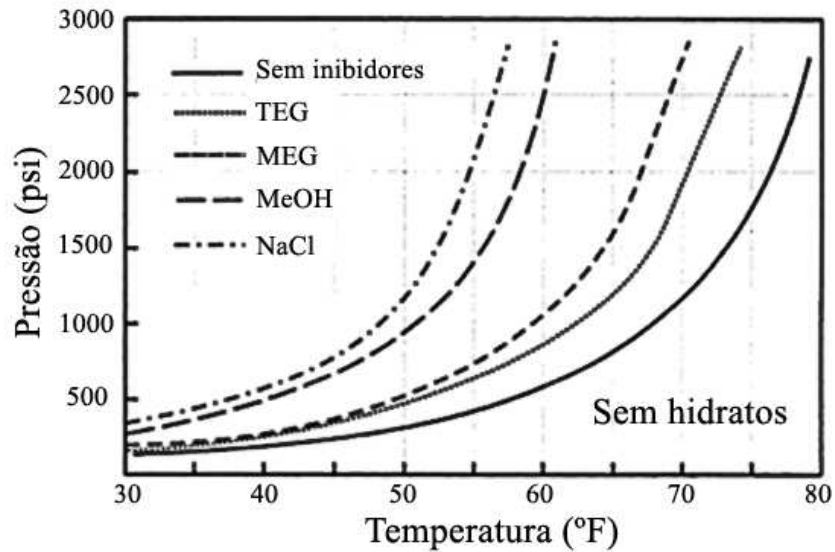
Conforme supracitado, os processos apresentam vários modos de conter e remediar a formação de hidratos, mantendo o sistema fora da zona de estabilidade desses cristais (CHARIN; SUM, 2017). Dentre esses processos, pode-se citar a utilização de inibidores termodinâmicos e cinéticos, além de métodos mecânicos, como alterações nas operações do sistema ou adição de equipamentos extras (BAI, Y.; BAI, Q., 2005).

Os inibidores termodinâmicos consistem no método mais comum de prevenção de hidratos, reduzindo a fugacidade da água na fase líquida e deslocando as condições de formação do hidrato a regiões de maiores pressões e/ou menores temperaturas, conforme demonstrado na Figura 3.8 após adição no sistema de 20 % em peso de inibidor. São exemplos clássicos metanol e monoetilenoglicol; etanol também é utilizado em regiões onde seu mercado é bem estabelecido, a exemplo do Brasil (TEIXEIRA et al., 2018). Sais como cloreto de sódio, cloreto de potássio e cloreto de cálcio também são utilizados (BAI, Y.; BAI, Q., 2005).

O Quadro 3.2 apresenta possíveis vantagens e desvantagens na utilização de metanol (MeOH) e monoetilenoglicol (MEG) na inibição termodinâmica na formação de hidratos.

A seleção do inibidor termodinâmico adequado envolve diversos aspectos, como custos do processo, principalmente para regeneração do inibidor, visto que o custo total a nível mundial de determinados inibidores aproxima-se de 220 milhões de dólares (SLOAN, 2003), além de possíveis contaminações permanentes do fluido multifásico e condições operacionais seguras garantidas (BAI, Y.; BAI, Q., 2005).

Figura 3.8 – Efeito dos inibidores termodinâmicos na zona de estabilidade dos hidratos



Fonte: Adaptado de Bai, Y. e Bai, Q. (2005)

Quadro 3.2 – Comparação entre utilização de Metanol e Monoetilenoglicol

Inibidor	Vantagens	Desvantagens
MeOH	<ul style="list-style-type: none"> • Causa maior descolamento na temperatura de formação do hidrato • Menos viscoso • Menor probabilidade de causar precipitação de sais • Menores custos relacionados à regeneração do sistema • Custo de aproximadamente \$1,0/gal 	<ul style="list-style-type: none"> • Baixa recuperação (< 80 %) devido a perdas para fase vapor e condensada • Contaminação das correntes do processo • Maior probabilidade de inflamação • Limitações ambientais relacionadas ao descarte
MEG	<ul style="list-style-type: none"> • Alta recuperação (> 99 %) • Custo de aproximadamente \$2,5/gal 	<ul style="list-style-type: none"> • Viscoso - requer maior potência para bombeamento • Permanece na fase aquosa • Maior probabilidade de causar precipitação de sais

Fonte: Adaptado de Cochran e Gudimetla (2004)

Cuidados especiais devem ser observados quanto à dosagem utilizada, variada conforme as taxas de prospecção de água e composição do fluido processado; os descartes também devem atender às normas ambientais locais (BAI, Y.; BAI, Q., 2005).

Em contrapartida, inibidores cinéticos não impedem a formação de hidratos, mas retardam sua nucleação (BAI, Y.; BAI, Q., 2005; FINK, 2016). Ao apresentarem moléculas semelhantes às moléculas hóspedes típicas, acabam sendo incorporadas aos cristais de hidratos em formação competindo pela hospedagem nas cavidades estruturais (FINK, 2016). Exemplares desse grupo de inibidores incluem polímeros como acrilamida, poli(N-

etilacrilamida), poli(N-metilN-vinilacetamida), dentre outros (KE; KELLAND, 2016; PANCHALINGAM; RUDEL; BODNAR, 2008).

Esses inibidores são utilizados por mais de duas décadas nas indústrias de óleo e gás (KE; KELLAND, 2016), sendo considerados alternativas atrativas viáveis visto que são empregados em baixas concentrações (abaixo de 1 % em peso da água do sistema) (NOTZ et al., 1996). Vários novos projetos de pesquisa têm sido desenvolvidos para simular o desempenho de novos inibidores cinéticos (FREER; SLOAN, 2006; MAKOGON; SLOAN, 2002).

Podem-se considerar também, para inibição da formação de hidratos, operações do sistema a pressões menores em relação àquelas verificadas para estabilizar a estrutura do hidrato. Este método pode não ser vantajoso, pois operação a baixas pressões em tubulações petrolíferas pode afetar a prospecção do óleo e gás (BAI, Y.; BAI, Q., 2005).

Sistemas de remoção de água consistem em métodos hidráulicos relativamente novos para impedir a formação de hidratos nas tubulações. Desidratadores submarinos podem ser utilizados não apenas para essa função, mas também para acelerar a prospecção de óleo e gás ao tornar o fluido mais leve e fácil de ser recuperado (BAI, Y.; BAI, Q., 2005).

Os campos *offshore* de Nakika, Serrano, Oregano, Habanero, Asgar, Huldra e Sliepner utilizam métodos térmicos para evitar a nucleação dos hidratos. Este método pode-se valer do aquecimento da própria corrente fluida, ou utilizando-se trocadores de calor (BAI, Y.; BAI, Q., 2005); entretanto, aumenta a prospecção de água, e este inconveniente deve ser levado em consideração no planejamento do processo como um todo.

Todos esses métodos, principalmente térmicos e hidráulicos, devem contemplar questões primordiais de segurança. Alterações bruscas nas condições do sistema podem dissociar hidratos preexistentes, liberando o gás que pode ser responsável por um aumento brusco na pressão, ou até mesmo deslocar a própria estrutura do hidrato através da seção reta da tubulação, fazendo-o se locomover a aproximadamente 300 km/h, comprimindo o gás prospectado (SLOAN, 2003); em ambos os casos há grande probabilidade de explosão da tubulação. Assim sendo, planos estrategistas prévios de mitigação de hidratos devem-se basear em sólidas considerações e estudos técnicos, econômicos, ambientais e de segurança (BAI, Y.; BAI, Q., 2012).

3.5.3 Transporte de Gás Natural por Hidratos (HGN)

Embora inicialmente estudados como um problema para a indústria de óleo e gás, os hidratos são agora considerados como alternativas promissoras relacionadas a vários aspectos, dentre eles o próprio armazenamento e transporte de gás natural.

O gás natural, ao ser prospectado, deve ser transportado até o local onde é demandado, sendo armazenado adequadamente se necessário. Vários métodos são utilizados para tal, dentre eles a utilização de gasodutos ou a liquefação do gás e posterior armazenamento apropriado, atendendo a flutuações do mercado (KEZIRIAN; PHOENIX, 2017; MIMACHI et al., 2014). Entretanto, esses métodos ainda requerem altos investimentos relacionados à infra-estrutura e custos energéticos elevados, sendo justificados apenas devido à grande demanda (KEZIRIAN; PHOENIX, 2017).

Projetos de pesquisa promissores relacionados às técnicas de armazenamento de gás por hidratos têm sido realizados há aproximadamente cinco décadas (TAYLOR et al., 2004), apresentando potenciais vantagens econômicas (KEZIRIAN; PHOENIX, 2017) frente às demais técnicas já utilizadas. Desde os anos 1990, a Aker Kvaerner e a Universidade Norueguesa de Ciência e Tecnologia (NTNU) também têm estudado a tecnologia associada a hidratos para armazenamento e transporte de gás (ANDERSSON et al., 2005).

O conceito de armazenamento de gás utilizando-se hidratos apresenta dois aspectos primordiais, sendo eles a relação entre o volume de gás armazenado e metaestabilidade dos cristais formados. Dependendo das condições do sistema, 1 m³ de hidrato pode conter aproximadamente 180 m³ de gás (GUDMUNDSSON; PARLAKTUNA; KHOKHAR, 1994; ROGERS, 1999; SUN; KANG, 2016). Além disso, o hidrato de gás em determinadas condições pode ser considerado metaestável, ou seja, ao se formar em condições adequadas de temperatura e pressão, é posteriormente retornado à pressão atmosférica ainda sob baixas temperaturas, com início da dissociação da estrutura cristalina. Essa dissociação inicia-se na superfície do cristal, formando uma película de água que prontamente é congelada sob temperaturas na faixa de 268 - 258K, contornando assim toda a estrutura e estabilizando o interior do hidrato (MASOUDI; TOHIDI, 2005).

Os custos de transporte e regaseificação verificados são menores em relação aos processos que envolvem gás natural liquefeito (GNL) devido às condições termodinâmicas moderadas (pressão atmosférica e temperaturas na faixa de 268 - 258K); além disso, o volume de gás transportado é cerca de 30 % maior utilizando-se a abordagem dos hidratos (FUKUMOTO et al., 2001; KHOT; YADAV, 2017), fatores potenciais para redução do custo

do gás natural como um todo. À parte tais circunstâncias, o armazenamento ao longo do transporte é efetivamente seguro pelo fato de não ser explosivo (VELUSWAMY et al., 2018).

A Tabela 3.1 apresenta um estudo comparativo entre os processos de liquefação de gás e processos à base de hidratos, evidenciando os custos para transporte e armazenamento de gás natural. No respectivo estudo, estimaram-se os custos capitais das cadeias produtivas de GNL e HNG considerando-se transporte de 400 MMscf diários de gás natural ao longo de 3500 milhas náuticas.

Tabela 3.1 – Comparação de custos capitais entre GNL e HGN

Cadeia produtiva	GNL (milhões US\$)	HGN (milhões US\$)	Diferença (milhões US\$)	Diferença %
Produção	1220,00	792,00	428,00	35,08
Transporte	750,00	704,00	46,00	6,13
Regaseificação	400,00	317,00	83,00	20,75
Total	2370,00	1813,00	557,00	23,50

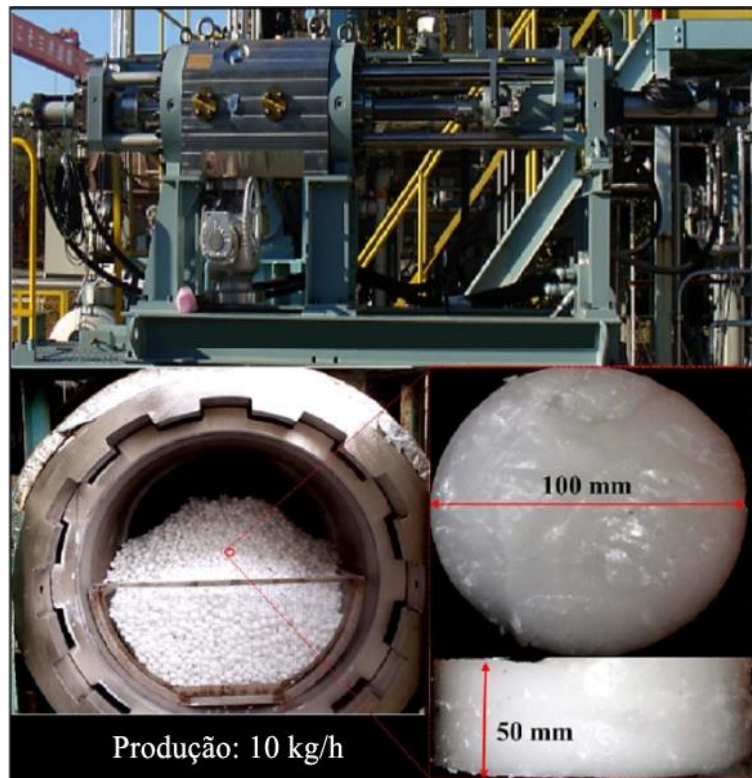
Fonte: Adaptado de Gudmundsson e Borrehaug (1996)

Em 2012, pesquisadores do Instituto Coreano de Tecnologia Industrial (KITECH) produziram 1 tonelada de *pellets* de hidratos, além do armazenamento e regaseificação de 5 m³ diários de gás, para estudar a cadeia energética do HGN (VELUSWAMY et al., 2018).

Entretanto, atualmente essa tecnologia é dominada pela Mitsui Engenharia e Construção Naval (MES), no Japão. Em 2003, a MES, em conjunto com a Corporação Nacional de Petróleo, Gás e Metais do Japão (JOGMEC), construiu uma unidade para demonstrar o processo contínuo da matriz energética baseada em hidratos, com capacidade de produção correspondente a 600 quilos diários de hidratos de metano e, em 2008, outra planta piloto localizada na central elétrica de Yanai para produção de 1 tonelada diária de *pellets* de hidratos. A Figura 3.9 representa uma foto da máquina de produção de *pellets* de hidratos, projetada pela MES (VELUSWAMY et al., 2018).

Apesar de factível, este procedimento é verificado atualmente apenas em pequenas ou médias escalas devido a entraves referentes a lentas taxas de formação dos hidratos (FUKUMOTO et al., 2001; MIMACHI et al., 2014) e também à curta estabilidade dos hidratos de gás natural sob as condições de armazenamento supramencionadas (VELUSWAMY et al., 2018).

Figura 3.9 – Máquina para produção de *pellets* de hidratos



Fonte: Adaptado de Veluswamy et al. (2018)

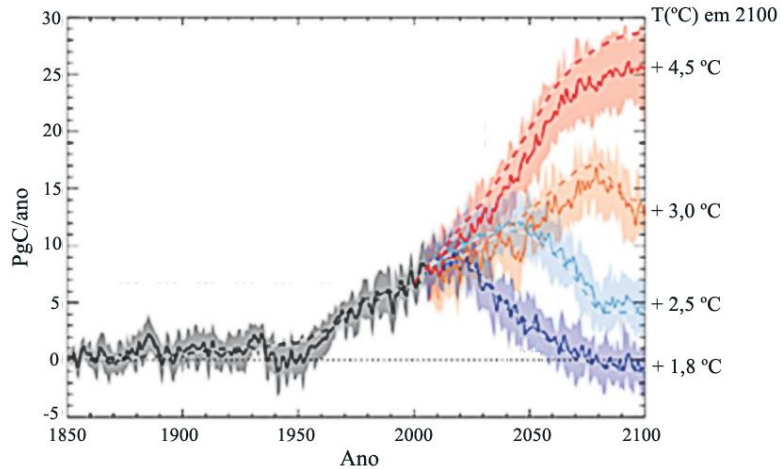
3.6 APLICABILIDADE DOS HIDRATOS NA REDUÇÃO DO EFEITO ESTUFA

O efeito estufa consiste no fenômeno natural de aquecimento do planeta Terra. Ao absorver os raios solares, a superfície terrestre emite radiação infravermelha, cujo comprimento de onda impossibilita sua passagem através de gases presentes na atmosfera (BOWMAN, 1990; MURRAY; HOLBERT, 2015), causando um aquecimento do planeta.

Esses gases que absorvem a radiação infravermelha consistem em vapor d'água, monóxido de dinitrogênio, metano, clorofluorcarboneto, trióxigênio (ozônio) e, principalmente, dióxido de carbono. Alterações na concentração desses gases na atmosfera, causadas principalmente por impactos humanos, favorecem um aquecimento anormal do planeta (MURRAY; HOLBERT, 2015).

Conforme pode-se verificar na Figura 3.10, previsões no aumento da temperatura global até o final do século XXI confirmam um acréscimo acima de 2° C, variando conforme diferentes taxas de crescimento nas emissões de dióxido de carbono, salvo o cenário no qual a emissão de CO₂ é controlada (BALIBAR, 2017; HOW..., 2010).

Figura 3.10 – Predição do aumento da temperatura global em função das emissões de CO₂



Fonte: Adaptado de Balibar (2017)

O Quadro 3.3, por sua vez, representa uma estimativa da extensão dos impactos em diferentes esferas relacionados à projeção mais crítica do aquecimento global ao longo do século XXI.

Quadro 3.3 - Extensão dos impactos do aquecimento global em diferentes esferas

Esferas	Impactos
Água	<ul style="list-style-type: none"> • Redistribuição da disponibilidade da água ao longo do planeta • Centenas de milhões de pessoas expostas ao estresse hídrico
Ecosistemas	<ul style="list-style-type: none"> • Extinção de 40 % de todas as espécies • Enfraquecimento das circulações atmosféricas
Alimentos	<ul style="list-style-type: none"> • Redistribuição da produtividade ao longo do planeta • Impacto no fornecimento e distribuição dos alimentos
Região Costeira	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da ocorrência de enchentes e tempestades • Perda de 30 % de toda a zona úmida costeira • Migrações forçadas e conflitos
Saúde	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento da ocorrência de desnutrição, doenças cardiorrespiratórias e infecciosas • Aumento da morbidade e mortalidade

Fonte: Adaptado de IPCC (2001)

Frente à importância do controle das emissões de gases poluentes e para evitar anomalias cada vez maiores no efeito estufa e consequentes aquecimento global e demais impactos ambientais e sociais, representantes de 195 países, dentre eles do Brasil, concordaram na época em reduzir as emissões de dióxido de carbono e outros gases até 2100

na 21ª Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (COP 21) (BALIBAR, 2017).

Apesar de várias estratégias para redução na emissão de dióxido de carbono terem sido propostas, muitas dependem de incentivos políticos e substanciais investimentos para conversão das tecnologias preexistentes a tecnologias limpas, tornando problemática tais aplicabilidades e adaptabilidades (JOHANSSON et al., 1996). Além disso, as técnicas atualmente disponíveis para captura e separação de dióxido de carbono, referentes à utilização de solventes químicos, absorções e adsorções físicas, bem como quimissorções, utilizam grande quantidade de produtos químicos e apresentam custos energéticos relativamente altos, tornando-os menos atraentes em grande escala (SABIL; AZMI; MUKHTAR, 2011).

Assim sendo, uma nova proposta de menores custos e de baixos danos ambientais referente à adaptação das indústrias que emitem altas taxas de gases poluentes promete contornar esses problemas, captando e armazenando de forma adequada o dióxido de carbono emitido (BALIBAR, 2017; RACKLEY, 2017), sendo esse procedimento realizado com o auxílio de hidratos.

Essa proposta é estendida até mesmo a plantas que reutilizam o dióxido de carbono no processo, prometendo emissões praticamente nulas de poluentes ao gerar energia de baixo custo, a exemplo do processo denominado *Allam Cycle*. A Net Power, na Carolina do Norte, domina esse processo e reconhece que não há necessidade industrial suficiente para que todo o dióxido de carbono seja reutilizado de forma a obter o zero líquido em grande escala; assim sendo, propõe o descarte adequado do excesso desse gás em formações geológicas subterrâneas (CONCA, 2019; NET POWER, c2018), e tal procedimento pode ser auxiliado utilizando-se a abordagem de hidratos.

Na técnica de sequestro de CO₂, reduzir-se-ia também a quantidade de produtos químicos necessários a pequenas concentrações de compostos orgânicos para promover a formação dos hidratos, a exemplo da utilização de tetraidrofurano (THF), o mais estudado promotor termodinâmico para os sistemas em questão, objetivando-se abrandar as condições de formação do hidrato e assim reduzir custos energéticos (RACKLEY, 2017; SABIL; AZMI; MUKHTAR, 2011).

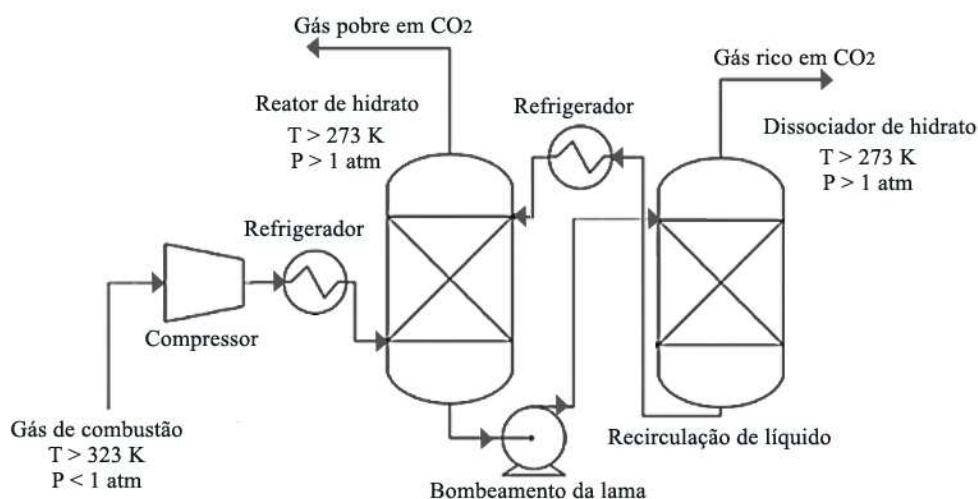
Tecnologias desse tipo ainda não foram adaptadas a nível industrial, mas estudos demonstram que, em uma configuração de um sistema para captura/separação de dióxido de carbono (ou outro gás de interesse), seria necessário realizar o crescimento dos cristais de hidrato em reatores de agitação contínua posterior à mistura do gás (pré ou pós-combustão) e da água, sob condições de temperatura e pressão ajustadas para obtenção do hidrato desejado.

Após um tempo de residência adequado para a formação do hidrato, o gás residual, pobre em CO_2 , pode ser separado da lama de hidratos, rica neste gás (RACKLEY, 2017).

Em um segundo estágio, essa corrente contendo hidratos é enviada a um reator responsável pela dissociação do hidrato, equipamento no qual é reduzida a pressão do sistema ou fornecido aquecimento adequado para tal, de forma a obter uma corrente rica em CO_2 e água líquida, que pode ser reutilizada no primeiro reator (RACKLEY, 2017).

A Figura 3.11 propõe uma configuração baseada em dois estágios para separar o dióxido de carbono do gás de síntese; o primeiro estágio refere-se à formação de hidratos de CO_2 , e o segundo refere-se à dissociação do hidrato (PAPADOPOULOS; SEFERLIS, 2017; RACKLEY, 2017).

Figura 3.11 – Configuração para captura de CO_2 pós-combustão utilizando-se a abordagem de hidratos



Fonte: Adaptado de Papadopoulos e Seferlis (2017)

Uma segunda configuração baseada em apenas um estágio de formação de hidratos também pode ser proposta para a captura do gás pelos cristais de hidratos, com subsequente disposição adequada dos hidratos de CO_2 nos oceanos ou em grandes profundidades no subsolo (WANG; LANG; FAN, 2013).

Para o descarte nos oceanos, os hidratos seriam dispostos a uma distância suficiente da costa e apresentariam um diâmetro tal que apenas uma pequena porcentagem do CO_2 capturado fosse liberado antes de atingir o solo marinho. Essa diferença entre as densidades do hidrato e da água do mar permitiriam que esses cristais afundassem até o solo

do oceano, e as condições de temperatura e pressão que prevalecem nessa região propiciariam a permanência da estrutura cristalina do hidrato (ANDERSSON et al., 2005).

Estudos também sugerem o descarte dos cristais a uma profundidade de 400 a 500 m a partir da superfície para evitar dissociação da estrutura do hidrato nessas localidades e, conseqüentemente, provocar mínimas alterações no pH marítimo (RAJNAUTH, 2013; YAMASAKI et al., 2000).

Avalia-se, em média, que o custo de 1 tonelada de dióxido de carbono armazenado seria aproximadamente 20 dólares, considerando-se também uma eficiência de 87 % em todo o processo de captura e armazenamento (RACKLEY, 2017). Assim sendo, essa proposta apresenta-se como alternativa promissora frente às demais estratégias de redução na emissão de dióxido de carbono na atmosfera, de forma a minimizar anomalias no efeito estufa.

Entretanto, obstáculos ainda impedem aplicações industriais desse processo devido ao custo operacional relacionado à compressão do gás para atingir a condição de formação do hidrato, correspondendo a 66,3 % de todo o custo energético de acordo com simulações realizadas, bem como questões cinéticas relacionadas às pequenas taxas de formação de hidrato. Além disso, a eficiência do processo seria prejudicada caso moléculas de outros gases também ocupassem as cavidades do hidrato juntamente com moléculas de dióxido de carbono (WANG; LANG; FAN, 2013). Por conseguinte, vários projetos de pesquisa e plantas pilotos têm sido desenvolvidos de forma a ampliar o conhecimento do processo como um todo para que este possa ser colocado em prática o mais breve possível (QANBARI et al., 2012; RACKLEY, 2017; XU et al., 2013).

3.7 DESSALINIZAÇÃO À BASE DE HIDRATOS (HYDESAL)

Os recursos aquáticos consistem em fatores de extrema importância no que tange diversos aspectos socioeconômicos, a exemplos sanitários, de produção de comida, industriais e sustentáveis, (BABU et al., 2018; NAMBIAR; BABU; LINGA, 2019).

Atualmente, cerca de 17 % da população brasileira ainda não têm acesso à água potável (AEGEA, c2019); a nível mundial, essa estatística é elevada a 1,2 bilhões de pessoas. Estima-se que, em 2025, mais de 60 % da população viverá em locais onde oferta e demanda de água potável serão desproporcionais, incluindo América Latina (FEELEY et al., 2008; MONTGOMERY; ELIMELECH, 2007).

De fato, o acesso à água potável tem se tornado um desafio cada vez maior perante as questões de mudanças climáticas. Apenas 2,5 - 2,75 % de toda a água do planeta é

potável, e uma porcentagem ainda menor, correspondente a 0,51 - 0,76 % de toda ela, é acessível para consumo (CAVIN, 2017). Ainda assim, a prospecção da água de aquíferos por vezes é extremamente difícil e dispendioso, e as águas potáveis de fácil acesso têm sido contaminadas por poluentes de diversas naturezas (GUO, 2013).

Por conseguinte, as devidas atenções aos recursos de águas salinas têm sido providenciadas para a integração desse recurso à potabilidade, visto que essas águas correspondem a 97,5 % de toda a água do planeta (WESCOAT JR., 2001). Para tal, o processo de dessalinização da água para remoção de sais e minerais é indispensável.

Várias tecnologias já estão em vigor; a primeira delas em larga escala remete à década de 1950, correspondendo aos processos de destilação fracionada (GLEICK et al., 2006; SAHALI; ETTOUNEY, 2007). Já na década de 1960, iniciaram-se estudos que utilizavam membranas de osmose reversa, e o seus relativos menores custos e simplicidades (LOEB; SOURIRAJAN, 1963) permitiram a alavancagem do processo, sendo essa abordagem atualmente responsável por 44 % de todo o processo de dessalinização (GREENLEE et al., 2009). Todavia, esses procedimentos ainda apresentam alto consumo de energia elétrica e, conseqüentemente, altos custos (NAMBIAR; BABU; LINGA, 2019; SUBRAMANI; JACANGELO, 2015).

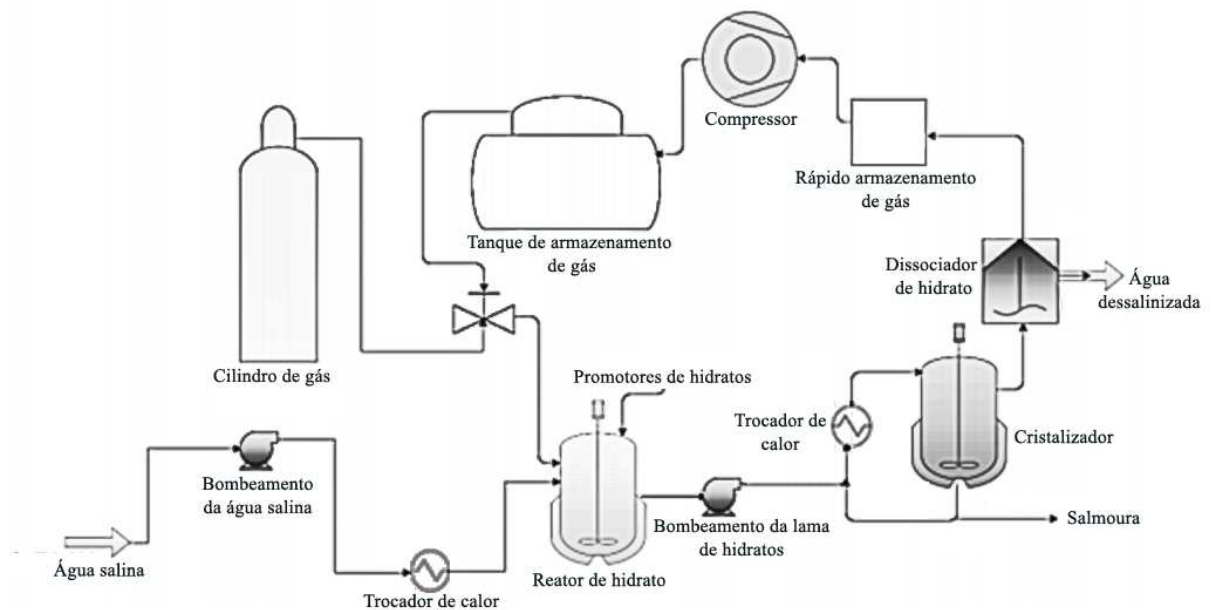
Alternativas têm sido propostas de forma a baratear o processo de dessalinização como um todo, além de torná-lo mais sustentável e mais eficiente. Estudos que remontam à década de 1940 (PARKER, 1942) relatam que a abordagem alternativa referente à utilização de dessalinizadores baseados nos conceitos de hidratos poderiam apresentar-se promissores nesses aspectos (NAMBIAR; BABU; LINGA, 2019).

Em suma, o conceito de dessalinização da água utilizando-se hidratos inicia-se após mistura dos reagentes que irão compor as moléculas hospedeiras dos hidratos, além de água salina, a temperaturas e pressões adequadas para formação dos cristais. O processo de formação e nucleação do hidrato normalmente exclui íons e sais da água salina, podendo o cristal ser então separado da salmoura a partir de simples separação mecânica. Posteriormente, esses cristais são decompostos por despressurização ou alterações na temperatura do sistema, formando água potável e moléculas de gás, e este gás pode ser recuperado e reciclado no início do processo (BRADSHAW et al., 2008; KHAN et al., 2019). A representação desse procedimento é esquematizada na Figura 3.12.

Na década de 1990, plantas pilotos foram encomendadas no Havaí e San Diego para averiguar a viabilidade da utilização dessa tecnologia em média escala (SUBRAMANI; JACANGELO, 2015), e os testes confirmaram que os resultados obtidos nas plantas foram

satisfatórios (MCCORMACK; NIBLOCK, 2000), obtendo-se água no valor de 0,46 - 0,53 dólares/m³. Na década seguinte, o processo fora aperfeiçoado, principalmente nos aspectos relacionados à redução do número de equipamentos utilizados no sistema, bem como maior controle relacionado à formação e manipulação dos cristais de hidrato (BRADSHAW et al., 2008).

Figura 3.12 – Processo de dessalinização da água à base de hidratos



Fonte: Adaptado de Khan et al. (2019)

Propano e refrigerantes como diclorodifluorometano têm sido as moléculas hóspedes mais utilizadas (KNOX et al., 1961; PARKER, 1942); entretanto, já foram propostos também etano, ciclopentano, ciclohexano, hexafluoreto de enxofre e até mesmo dióxido de carbono. Alguns desses não são sustentáveis, e outros métodos de tratamento pós-dessalinização devem ser integrados ao processo, encarecendo-o como um todo (BABU et al., 2018).

Vários outros estudos têm sido realizados relacionados a variações nessas moléculas hóspedes dos hidratos, bem como utilização de promotores de hidratos especificamente nesse sistema de dessalinização e os respectivos impactos no processo como um todo, sempre atendendo previamente a exigências relacionadas à sustentabilidade, não-toxicidade, não-inflamabilidade, baixo custo e não-reatividade em relação aos componentes dos equipamentos (BABU et al., 2018; MCCORMACK; NIBLOCK, 2000).

Recentemente, procedimentos que utilizam gás natural liquefeito (GNL) para retirar calor do reagente formador do hidrato, da água e da solução salina foram simulados, e resultados promissores foram obtidos, tendo sido observada uma redução no consumo energético do processo na faixa de 0,60 - 0,84 kWh/m³ (HE et al., 2018b).

Apesar de promissor, o processo de dessalinização da água à base de hidratos ainda apresenta algumas lacunas que devem ser intensamente estudadas para a otimização do processo, retirando-o das pequenas e médias escalas e expandindo-o à produção comercial. Controle na nucleação, aglomeração e morfologia do hidrato, bem como remoção de sal intersticial remanescente, questões de sustentabilidade e dissociação do cristal sem contaminação da água pelo gás consistem em desafios a serem mitigados em projetos de pesquisa, tornando a tecnologia de fato altamente eficiente e, portanto, atrativa em larga escala (BABU et al., 2018; SUBRAMANI; JACANGELO, 2015).

3.8 APLICABILIDADE DOS HIDRATOS NA ÁREA BIOTECNOLÓGICA

Estudos têm sido desenvolvidos utilizando-se a abordagem de hidratos em áreas biotecnológicas, principalmente àquelas referentes a sistemas micelares. Esses sistemas apresentam uma relação intrínseca, principalmente, à biodisponibilidade de drogas (YAGUI; PESSOA JR.; TAVARES, 2005; YEDAMENKO; LOGINOVA, 2015), sendo portanto de grande relevância em aspectos clínicos e terapêuticos.

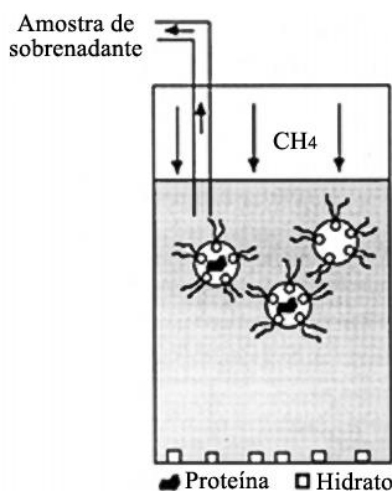
Rao, Huyen e John (1990) estudaram a influência da formação de hidratos em soluções micelares para ajustar a fração molar de água no sistema e, assim, influenciar o tamanho da micela, bem como suas atividades enzimáticas.

Huyen, John e Reed (1991) observaram que as proteínas permanecem encapsuladas nas micelas mesmo após o início da formação de hidratos de metano e consequente redução do teor de água do sistema. A representação esquemática do processo de formação de hidratos ao borbulhar-se gás metano no sistema micelar pode ser verificada na Figura 3.13.

Larrabee Jr., Warmin e Howard (2014) estudaram a influência de tetrabutylamônio 10-undecanoato (TBAU) na estabilização da estrutura dos cristais de hidrato e também das micelas nas soluções micelares.

Wang (2016) realizou projetos de pesquisa relacionados ao efeito das micelas surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecil benzeno sulfonato de sódio (SDBS) na formação de hidratos de metano.

Figura 3.13 – Processo de formação de hidratos em sistemas micelares



Fonte: Adaptado de Huyen, John e Reed (1991)

Estudos mais recentes têm utilizado o conceito de formação de sistemas micelares para propor um método alternativo de armazenamento e transporte de H_2 , correspondente à produção de hidratos de hidrogênio com 0,5 % em peso do gás armazenado na estrutura do cristal, visando suprimentos energéticos. Em suma, as micelas reduzem a interface gás-água a dezenas de nanômetros, aumentando assim a cinética de formação do hidrato (PROFIO et al., 2018).

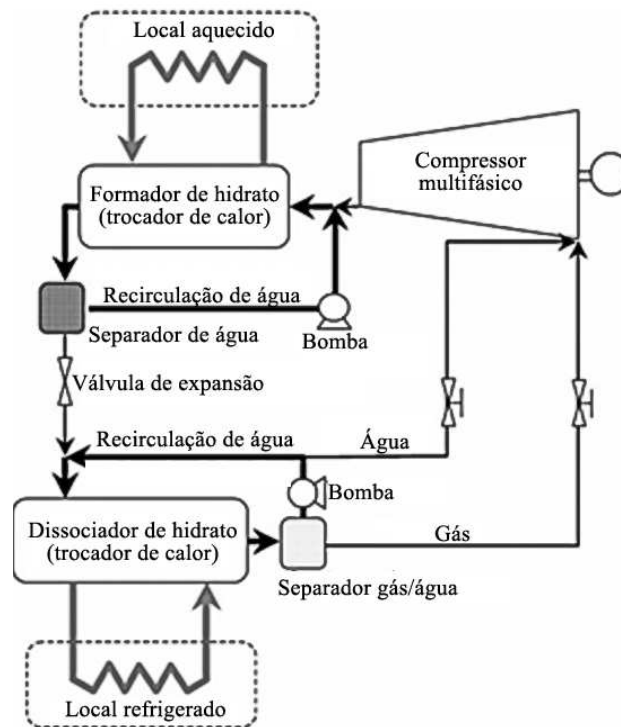
3.9 APLICABILIDADE DOS HIDRATOS COMO FLUIDOS DE REFRIGERAÇÃO

Fatores primordiais na seleção do sistema de aquecimento/resfriamento adequado de um sistema consideram os gastos energéticos envolvidos, eficiência como um todo e impactos ambientais associados aos refrigerantes utilizados (ZANG et al., 2017).

Um novo sistema de refrigeração utilizando a abordagem de hidratos foi proposto em 2006 por Ogawa et al. (2006), assegurando poder superar processos de refrigeração convencionais em termos de eficiência termodinâmica, visto que o calor de formação de 1 mol de hidrato por mol de molécula hóspede é muitas vezes maior do que o calor latente de quaisquer outros refrigerantes utilizados em processos de compressão à vapor. De fato, a consequente relação entre saída e entrada de energia nesse sistema correspondera a um fator de 8,0; em contrapartida, demais sistemas de refrigeração apresentam este coeficiente de performance na faixa de 0,589 - 4,14 (ZANG et al., 2017).

Neste estudo de escala laboratorial proposto por Ogawa et al. (2006), cujo projeto conceitual é representado na Figura 3.14, o calor liberado na reação exotérmica de formação de hidrato é absorvido por fluidos ambientais. Posteriormente, o processo endotérmico de dissociação do hidrato após despressurização e redução de temperatura do sistema permite retirar calor da corrente desejada.

Figura 3.14 – Projeto de sistemas de refrigeração à base de hidratos



Fonte: Adaptado de Ogawa et al. (2006)

Aprofundando-se nessa temática, Takeuchi, Ohmura e Yasuoka (2009) estudaram as predições dos modelos termodinâmicos de Waals e Parrish e Prausnitz para o sistema de refrigeração à base de hidratos, além da determinação dos parâmetros de Kihara para as moléculas hóspedes ciclopentano e difluorometano.

Zang et al. (2017), por sua vez, simularam um sistema de refrigeração baseado nessa tecnologia alternativa, analisando a performance do sistema ao alterar o tipo de compressor utilizado, bem como as moléculas hóspedes das estruturas dos hidratos.

Essa proposta de refrigeração à base de hidratos também pode ser acoplada ao procedimento de captura e armazenamento de dióxido de carbono (processo CCS). Hidratos de CO_2 apresentam altas entalpias de dissociação e maiores capacidades de armazenamento

térmico quando comparados aos refrigerantes tradicionais, de forma que o procedimento de refrigeração apresente maior eficiência em termos energético (SUN; KANG, 2016).

Entretanto, para que este novo conceito de refrigeração seja viável, necessitam-se ainda alternativas para maiores reduções nos gastos energéticos, bem como aumento da performance do sistema como um todo ao alterar-se as moléculas hóspedes das estruturas dos hidratos (OGAWA et al., 2006).

3.10 APLICABILIDADE DOS HIDRATOS EM CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES/SEPARAÇÃO DE MISTURAS DIVERSAS

Em soluções aquosas, relatou-se que a água poderia ser recuperada a partir da formação de cristais de hidrato na solução com posterior separação do cristal e dissociação do mesmo, sendo este processo mais rentável em termos energéticos em relação aos processos tradicionais de cristalização para separação, visto que os hidratos se formam em temperaturas mais brandas, acima do ponto de congelamento da água (ENGLEZOS, 1993).

Processos de alterações na concentração de soluções que utilizam a abordagem de hidratos remetem à década de 1960. Huang, Fennema e Powrie (1965) investigaram a formação de hidratos de CH_3Br e CH_3F em soluções aquosas orgânicas e, em 1966, empregaram essa abordagem para concentrar sucos diversos (HUANG; FENNEMA; POWRIE, 1966). Em 1988, relatou-se que indústrias voltadas à remoção da sacarose da beterraba examinavam o método de concentração de soluções utilizando-se hidratos para obter o produto em detrimento da simples evaporação, que apresenta altos custos energéticos (GAARDER, 1993).

Willson, Bulot e Cooney (1990) descreveram a utilização de hidratos em processos de extração para recuperação de produtos, observando-se aumento na seletividade do processo após a formação dos cristais de hidratos.

Metodologias de separação à baixa temperatura (Low Temperature Separation – LTX) de óleo e gás também utilizam a concepção de formação de hidratos no processo para que estes retirem água da mistura gasosa e propiciem também maior recuperação de hidrocarbonetos intermediários, processo mais eficiente quando comparado a um flash multiestágico. Entretanto, processos como esses não são tão populares visto a dificuldade no controle do mesmo (MANNING; THOMPSON, 1991).

4 CONCEITUAÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TERMODINÂMICA

No presente capítulo, desenvolver-se-ão os princípios e conceitos termodinâmicos que fundamentam o projeto, alguns deles com a necessidade de uma abordagem teórica pela termodinâmica estatística, outros com abordagem suficiente a partir da mecânica clássica.

Em alguns casos, houve a necessidade da apresentação do desenvolvimento histórico dos estudos acerca de modelos de equações e funções, objetivando-se solidificar a subsequente predileção.

4.1 CRITÉRIO DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

O conceito de equilíbrio, sob o ponto de vista termodinâmico, diz respeito a um estado específico do sistema que não apresenta direcionalidade resultante, estado este no qual a entropia do sistema e das vizinhanças é máxima (KORETSKY, 2007). Assim sendo, em um sistema heterogêneo fechado no qual diferentes fases estão presentes, pode-se dizer que o equilíbrio é atingido quando a taxa média de transferência de massa de qualquer componente entre as fases, bem como as transferências de energia e de momento, são praticamente iguais nas duas direções (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007). Em suma, as Equações 4.1, 4.2 e 4.3 são necessárias e suficientes para que os critérios de equilíbrio químico, térmico e mecânico entre as fases do sistema possam ser representados, respectivamente (KORETSKY, 2007).

$$\frac{\partial \mu_i(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial \mu_i(\vec{x}, t)}{\partial t} = 0, \forall \vec{x} \in \beta \text{ e } \forall t \in \Delta t \text{ e } \forall i \in (1, \dots, NC) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial T(\vec{x}, t)}{\partial t} = 0, \forall \vec{x} \in \beta \text{ e } \forall t \in \Delta t \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial P(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial P(\vec{x}, t)}{\partial t} = 0, \forall \vec{x} \in \beta \text{ e } \forall t \in \Delta t \quad (4.3)$$

Nas quais T representa a temperatura do sistema, P a pressão do sistema, μ o potencial químico do componente i, t um instante de tempo, \vec{x} um ponto espacial do sistema,

β todo o espaço do sistema, NC o número de espécies químicas do sistema e Δt um intervalo temporal finito.

A resposta do estado do sistema a pequenas perturbações a ele aplicadas neste intervalo temporal Δt permite classificá-lo, por sua vez, como estável, instável ou metaestável; evidentemente, essas perturbações são permitidas sob as mesmas restrições verificadas na condição de equilíbrio (NERY; BASSI, 2011).

O critério de equilíbrio estável para sistemas sujeitos a distintas restrições corresponde a uma condição bem estabelecida na termodinâmica e pode ser apresentado de várias formas equivalentes em termos de seus potenciais termodinâmicos (KORETSKY, 2007; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999; SANDLER, 1999; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007), algumas delas sumarizadas no Quadro 4.1, no qual U corresponde à Energia Interna, H à Entalpia, G à Energia de Gibbs, F à Energia de Helmholtz, S à entropia, T à temperatura, P à pressão e V ao volume.

Quadro 4.1 – Critérios para equilíbrio termodinâmico de sistemas fechados

Função de Estado	Equação Fundamental	Condição do Potencial
$U = U(S,V)$	$dU = TdS - PdV$	Mínimo
$H = H(S,P)$	$dH = TdS + VdP$	Mínimo
$G = G(T,P)$	$dG = -SdT + VdP$	Mínimo
$F = F(T,V)$	$dF = -SdT - PdV$	Mínimo

Fonte: Próprio Autor (2019)

4.2 ABORDAGEM GEOMÉTRICA DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO EM SISTEMAS BINÁRIOS CONTENDO HIDRATOS

Na abordagem de sistemas contendo hidratos, vários estudos experimentais e computacionais têm investigado as condições de equilíbrio termodinâmico para formação de hidratos em sistemas contendo diferentes componentes e solução aquosa, para distintas aplicabilidades relacionadas a processos químicos e industriais. Esses estudos focam principalmente no desenvolvimento de métodos preditivos para o cálculo do equilíbrio de fases (ENGLEZOS, 1993).

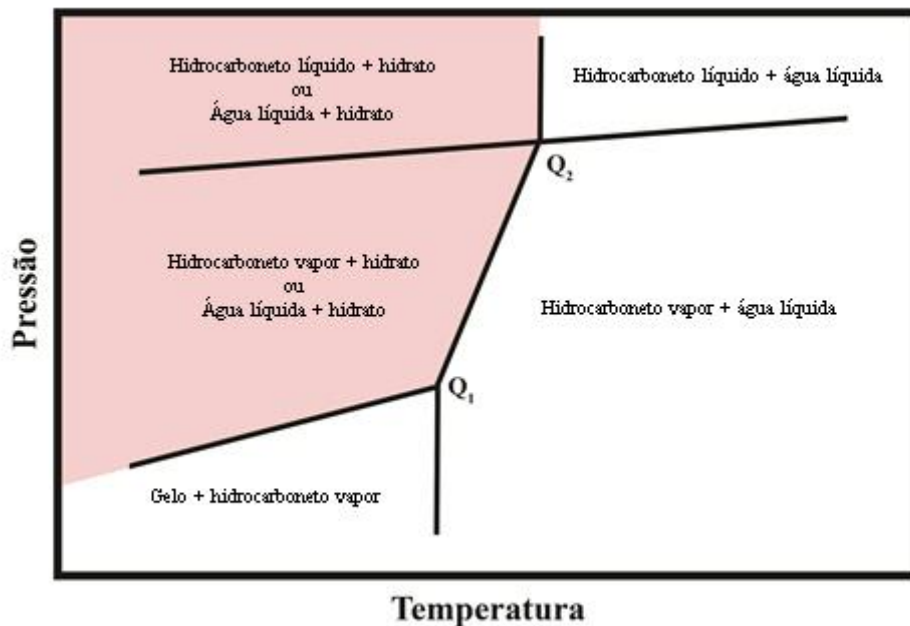
Após esses cálculos, pode-se representar geometricamente a curva do equilíbrio termodinâmico em função da pressão e temperatura do sistema, situação correspondente à formação de hidrato a partir da região livre da influência desses cristais; naquela condição, hidrato está em equilíbrio termodinâmico com outras duas fases (ENGLEZOS, 1993), e essas

outras duas fases variam conforme a condição do sistema. A exceção corresponde aos dois pontos quádruplos da curva de equilíbrio, nos quais hidrato está em equilíbrio com outras três fases.

O primeiro ponto quádruplo geométrico Q_1 denota a coexistência entre as fases contendo hidrato, água sólida (gelo), vapor de componente não-aquoso e água líquida; em contrapartida, o segundo ponto quádruplo geométrico Q_2 representa a simultaneidade da existência entre hidrato, água líquida, vapor de componente não-aquoso e hidrocarboneto líquido/solução não-aquosa (ENGLEZOS, 1993).

Uma representação esquemática geométrica da curva do equilíbrio termodinâmico correspondente à formação de hidrato é verificada na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Diagrama de fases para sistemas contendo hidratos



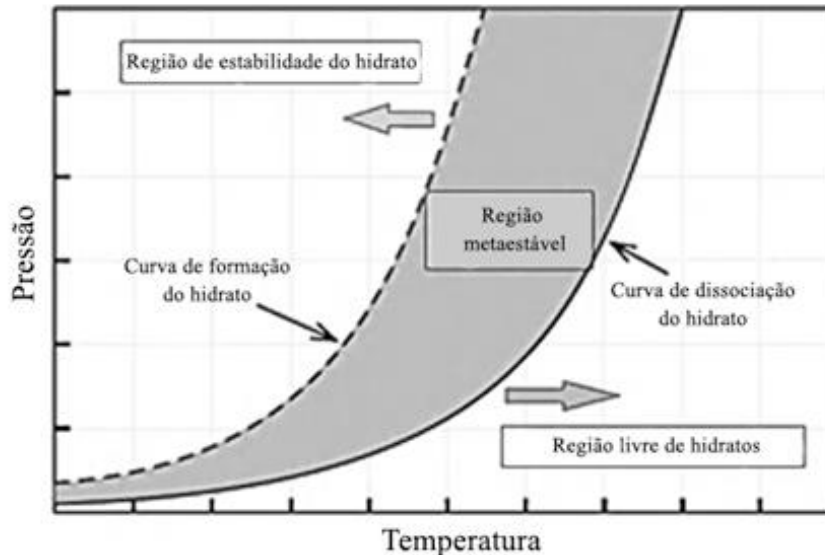
Fonte: Adaptado de Kubota et al. (1984)

A região demarcada na Figura 4.1 corresponde à condição do sistema na qual hidrato está em equilíbrio com apenas uma das fases do componente em excesso do sistema. Em contrapartida, todas as demais regiões delimitadas pelas curvas não apresentam formação de cristais de hidratos.

Alguns autores distinguem as representações geométricas da curva do equilíbrio termodinâmico em termos de formação e dissociação do hidrato e, entre elas, uma região propícia à formação de hidratos em equilíbrio termodinâmico metaestável (BAI, Y.; BAI, Q,

2012; BUFFETT; ZATSEPINA, 1999; ISTOMIN et al., 2011), conforme pode ser verificado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Regiões de formação, metaestabilidade e dissociação de hidratos



Fonte: Adaptado de Bai, Y. e Bai, Q, (2012)

Tal circunstância baseia-se em alguns princípios para explicar a condição de metaestabilidade, dentre eles primordialmente o tempo de indução necessário para ocorrência da nucleação e consequente formação de um cristal de hidrato estável. Esta indução, por sua vez, pode ser definida como função da condição de supersaturação do gás na solução aquosa e também presença de impurezas no sistema (ISTOMIN et al., 2011; NÝVLT; HOSTOMSKÝ; GIULIETTI, 2001). A supersaturação, por si só, impede a dissolução dos cristais metaestáveis, permitindo a transposição da barreira energética para ocorrência da nucleação.

4.3 PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA

A Primeira Lei da Termodinâmica enuncia a conservação de energia e, considerando-se uma subdivisão do todo em uma região de interesse (sistema) e suas respectivas vizinhanças referentes ao universo, pode-se devidamente reenunciá-la como a equivalência entre a variação de energia de um sistema e a energia transferida através das suas fronteiras com a vizinhança. A descrição quantitativa desse enunciado é representada pela Equação 4.4 (KORETSKY, 2007; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007)

$$dU + dE_K + dE_P = \delta Q + \delta W \quad (4.4)$$

Na qual as diferenciais exatas indicam que os termos de energia são funções de estados dependentes apenas dos estados iniciais e finais do sistema, e as diferenciais inexatas indicam que o processo como um todo deve ser considerado e, portanto, as trajetórias percorridas no processo de integração das respectivas grandezas devem ser ponderadas. Os termos U , E_K e E_P correspondem às energias interna, cinética e potencial, respectivamente e Q ao calor e W ao trabalho (KORETSKY, 2007).

Em níveis macroscópicos, as energias cinética e potencial podem ser negligenciadas, reduzindo-se a Equação 4.4 na Equação 4.5.

$$dU = Q + W \quad (4.5)$$

A transferência de energia na forma de calor entre um sistema e a vizinhança pode ser constatada quando verifica-se a presença de um gradiente térmico entre eles; todos os demais processos de transferência de energia ocorrem em forma de trabalho (KORETSKY, 2007).

Apesar de vários tipos de trabalho serem quantificados, a exemplo de trabalhos mecânicos, elétricos e magnéticos, o mais comum corresponde àquele que determina um deslocamento na fronteira do sistema, podendo ser descrito matematicamente através da integral de linha da força externa F_e em relação à direção do deslocamento dx , conforme representado pela Equação 4.6 (KORETSKY, 2007).

$$W = \int F_e dx \quad (4.6)$$

Se a força externa atua em uma superfície de área de seção reta A , pode-se reescrever a Equação 4.6 conforme Equação 4.7.

$$W = \int \frac{F_e}{A} d(Ax) \quad (4.7)$$

A Equação 4.7 pode ser desenvolvida em termos do volume V e da pressão externa P_e , conforme representado pelas Equações 4.8 e pela Equação 4.9.

$$W = \int P_e dV \cos\theta \quad (4.8)$$

$$W = - \int P_e dV \quad (4.9)$$

Em sistemas abertos, a transferência de energia na forma de calor, por sua vez, pode ser computada a partir da variação de entalpia do sistema, de forma que a Equação 4.5, expressa em conjunto com a Equação 4.9, pode ser convenientemente definida conforme Equação 4.10 (KORETSKY, 2007).

$$dH \equiv dU + PdV \quad (4.10)$$

A consideração de um sistema fechado à pressão constante deriva um balanço no qual a transferência de energia na forma de calor é exatamente igual à variação da entalpia do sistema, conforme representado pela Equação 4.11 (KORETSKY, 2007).

$$Q = dH \quad (4.11)$$

Pode-se, assim, definir o conceito de capacidade calorífica à pressão constante c_p conforme Equação 4.12. Essa propriedade permite correlacionar a variação na entalpia do sistema, equivalente à variação da quantidade de calor conforme representado pela Equação 4.11 para sistemas fechados, à alteração da propriedade mensurável correspondente à temperatura (KORETSKY, 2007; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (4.12)$$

Dados típicos para diversas substâncias podem ser ajustados empiricamente à forma polinomial de c_p , conforme representada pela Equação 4.13 (KORETSKY, 2007; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^{-2} + ET^3 \quad (4.13)$$

Na qual as constantes A, B, C, D e T são constantes particulares de cada substância.

Normalmente, faz-se necessária a determinação da variação da entalpia em condições diferentes daquelas cujos valores são mensuráveis e acessíveis. Como essa propriedade é uma função de estado, pode-se representar uma nova trajetória termodinâmica adequada com base neste valor mensurável, conforme representado matematicamente pela Equação 4.14 (KORETSKY, 2007).

$$\Delta H = \int_T^{T_0} c_p^1 dT + \Delta H_0 + \int_{T_0}^T c_p^2 dT \quad (4.14)$$

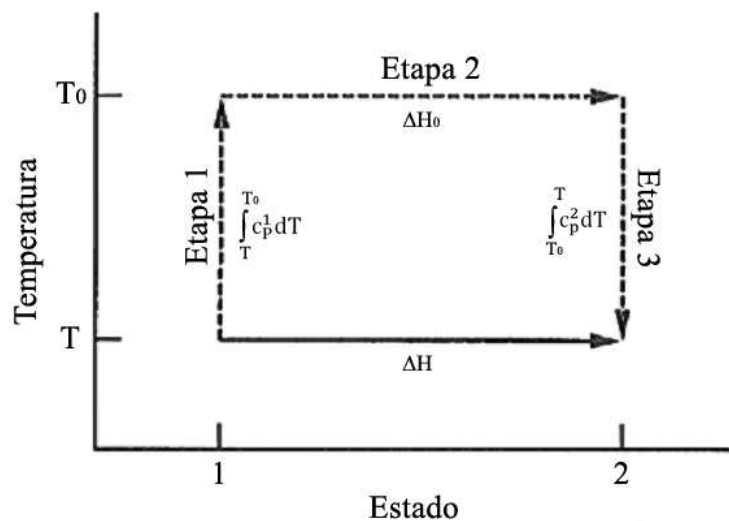
Na qual ΔH e ΔH_0 correspondem às variações de entalpia na temperatura T e na temperatura de referência T_0 , respectivamente.

A Equação 4.14 pode ser descrita em termos da variação da capacidade calorífica entre os estados 1 e 2, resultando na Equação 4.15.

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p^{2-1} dT \quad (4.15)$$

Esse processo pode ser verificado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Trajetória hipotética para cálculo de ΔH a partir do estado de referência



Fonte: Adaptado de Koretsky (2007)

Uma segunda representação da propriedade termodinâmica c_p considera dados de capacidade calorífica média, eliminando-se a necessidade de integração e simplificando o processo de cálculo, de forma que sua obtenção possa ser verificada a partir da relação entre a propriedade investigada, uma temperatura de referência e a temperatura do sistema, conforme descrito matematicamente pela Equação 4.16 baseada na Equação 4.15 (KORETSKY, 2007).

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta c_p(T - T_0) \quad (4.16)$$

À parte a Primeira Lei da Termodinâmica, a transferência de energia na forma de calor pode também ser expressa em termos da entropia. Na forma diferencial, a variação de entropia de uma substância, sob a ação de um processo reversível, equivale ao calor que ela absorve dividido pela temperatura. Tal relação é representada pela Equação 4.17 (KORETSKY, 2007).

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.17)$$

4.4 REGRA DAS FASES DE GIBBS PARA SISTEMAS NÃO-REATIVOS

O conjunto de equações 4.1, 4.2 e 4.3 representa, em sua totalidade, um sistema contendo NC componentes. Supondo-se que NK fases em equilíbrio sejam distribuídas por todo o conjunto espacial β , a totalidade de igualdades no conjunto de equações é equivalente a $(NK-1)(NC+2)$. Como a soma das frações molares em cada fase é equivalente a 1, deve-se então determinar $(NC-1)$ frações molares para cada fase, além das condições de temperatura e pressão, para fixar o estado da respectiva fase. A especificação do sistema como um todo, conseqüentemente, é determinado ao especificarem-se $(NC+1)NK$ variáveis (KORETSKY, 2007).

Assim sendo, o número de variáveis independentes τ do sistema é obtido subtraindo-se, do número necessário de variáveis $(NC+1)NK$ a serem especificadas para o sistema, o número de igualdades $(NK-1)(NC+2)$ referente ao conjunto de equações, obtendo-se a relação conforme Equação 4.18 (KORETSKY, 2007).

$$\tau = NC - NK + 2 \quad (4.18)$$

A relação representada pela Equação 4.18 representa, portanto, o número de variáveis independentes/graus de liberdade que podem ser especificadas arbitrariamente em um sistema multifásico em equilíbrio para o estabelecimento de seu estado intensivo, tendo sido deduzida a partir de argumentos teóricos em 1875 por J. Willard Gibbs (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

4.5 ENERGIA DE GIBBS

A quantificação do máximo trabalho disponível que um sistema fechado pode realizar, sob condições de temperatura e pressão constantes, é definida pela variação na Energia de Gibbs (CLEVELAND; MORRIS, 2014). Em outras palavras, esse potencial termodinâmico pode ser considerado como um balanço representativo entre variações da entalpia e da entropia do sistema, devido às transformações químicas e/ou físicas nele verificadas. Assim sendo, pode-se definir termodinamicamente a Energia de Gibbs de acordo com a Equação 4.19 (BURHEIM, 2017; LIDE, 2003-2004; SMITH, 1982).

$$G = H - TS \quad (4.19)$$

Diferenciando-se a Equação 4.19 e, sabendo-se que $dH = TdS + VdP$, pode-se obter a Equação 4.20 (BURHEIM, 2017; LIDE, 2003-2004; SMITH, 1982), referente à variação na Energia de Gibbs. Essa equação é de grande importância na termodinâmica, visto que representa como a posição de equilíbrio varia com pressão e temperatura.

$$dG = -SdT + VdP \quad (4.20)$$

Para um sistema multicomponente e multifásico, para fins práticos referentes a reações químicas ou termodinâmica de misturas, é conveniente introduzir o termo relativo ao potencial químico na Equação 4.20, resultando assim na Equação 4.21, denominada Equação de Gibbs-Duhem (BURHEIM, 2017; LIDE, 2003-2004; SMITH, 1982).

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4.21)$$

Na qual n_i e μ_i correspondem, respectivamente, ao número de mols e ao potencial químico do componente i no sistema.

Conforme pode-se verificar, os valores absolutos dessa energia não podem ser quantificados, de forma que apenas alterações em seus valores podem ser avaliados (CLEVELAND; MORRIS, 2014). Assim sendo, as transformações físicas e químicas que ocorrem em um sistema fechado multicomponente e multifásico, ao conduzi-lo espontaneamente ao estado de equilíbrio, promovem uma alteração no balanço representado pela Equação 4.19 com conseqüente decréscimo na Energia de Gibbs (SMITH, 2005). Em contrapartida, essas mesmas transformações, caso não ocorram espontaneamente, promovem um acréscimo neste potencial termodinâmico (RAPP, 2017).

Pode-se definir, portanto, que o estado de equilíbrio estável de um sistema multifásico e multicomponente é aquele no qual a Energia de Gibbs é mínima em relação a qualquer alteração, sob condições isotérmicas e isobáricas, sendo conveniente expressar a Equação 4.22 (SMITH, 2005).

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (4.22)$$

Essa condução ao estado de equilíbrio estável pode envolver uma extensa quantidade de estados intermediários metaestáveis. A Figura 4.4 representa a Energia de Gibbs em função dos rearranjos dos átomos verificados nas transformações físicas e químicas em um sistema fechado. O ponto B indica uma condição metaestável do sistema, estado no qual a Energia de Gibbs corresponde a um mínimo local; em contrapartida, o ponto A indica a condição de equilíbrio estável do sistema, estado este correspondente ao mínimo global da Energia de Gibbs (MASSALSKI, 2001).

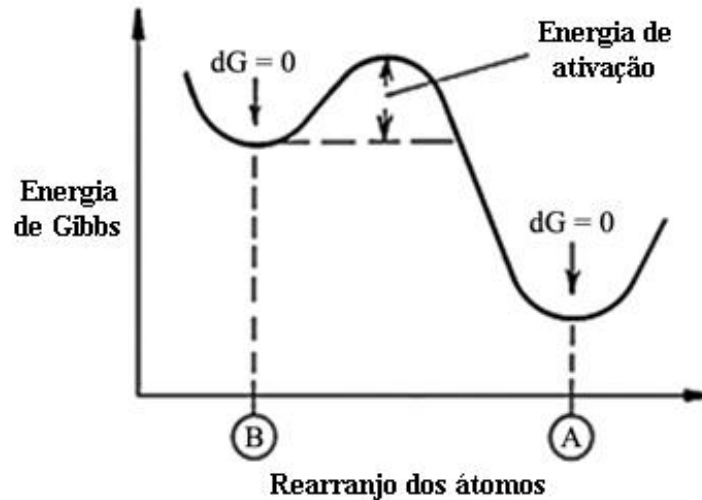
4.6 POTENCIAL QUÍMICO

O potencial químico representa um parâmetro intensivo correspondente à força motriz que é, por sua vez, responsável pela transferência de massa entre regiões de diferentes potenciais, podendo o processo envolver transformações físicas e/ou químicas (CALLEN, 1960; GUGGENHEIM, 1950).

Como não apresenta um valor absoluto que possa ser computado, indica quantitativamente a alteração dos potenciais termodinâmicos, sob certas condições, quando é

adicionada ao sistema uma quantidade de um componente que o constitui, até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado (ATKINS; PAULA, 2006).

Figura 4.4 – Variações na Energia de Gibbs em função do rearranjo de átomos do sistema



Fonte: Adaptado de Massalski (2001)

Para uma mistura, considerando-se condições constantes de temperatura e pressão, o potencial químico é numericamente equivalente à alteração do potencial termodinâmico correspondente à Energia de Gibbs por mol de substância (ATKINS; PAULA, 2006), conforme representado pela Equação 4.23.

$$\mu_i \equiv \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \quad (4.23)$$

Portanto, é conveniente definir a Equação 4.24 a partir da Equação 4.20. em termos das variáveis mensuráveis temperatura e pressão (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$d\mu_i = -S_i dT + V_i dP \quad (4.24)$$

Na qual S_i corresponde à entropia molar da espécie i e V_i ao volume molar do componente i .

Integrando-se a Equação 4.24 a partir de um estado de referência conveniente, pode-se obter a Equação 4.25 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$\mu_i(T, P) - \mu_i(T^0, P^0) = - \int_{T^0}^T S_i dT + \int_{P^0}^P V_i(P, T) dP \quad (4.25)$$

Na qual T^0 e P^0 correspondem à temperatura e pressão de referência.

Considerando-se condição de gás ideal, tem-se que V_i pode ser expresso de acordo com a Equação 4.26 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999):

$$V_i(P, T) = \frac{RT}{P} \quad (4.26)$$

Na qual R corresponde à Constante Universal dos Gases.

Assim sendo, a substituição do valor de V_i na Equação 4.25 seguida da resolução da integral da mesma equação, sem considerar variações na temperatura, resulta na Equação 4.27 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (4.27)$$

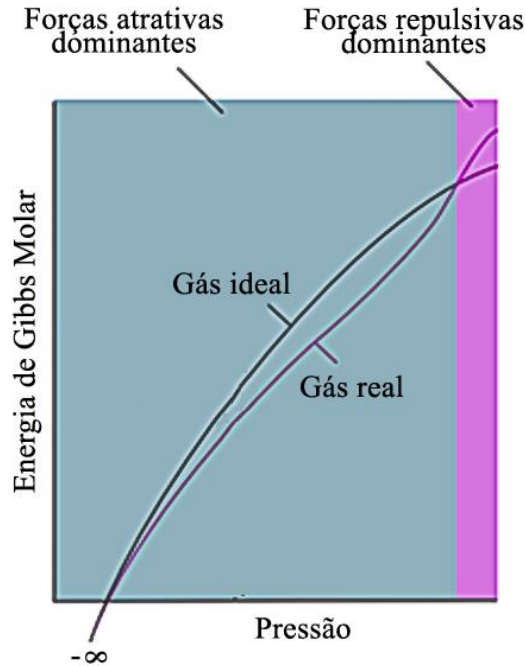
Pode-se expressar, portanto, sob condições ideais, o potencial químico do componente puro i nas circunstâncias arbitrárias desejáveis T e P com base no potencial químico de referência μ_i^0 e na pressão de referência P^0 .

4.7 FUGACIDADE

Conforme evidenciado na Figura 4.5, a pressões moderadas, as forças intermoleculares atrativas em um determinado sistema são dominantes, resultando em um sistema real que apresenta menor Energia de Gibbs quando comparado ao respectivo sistema ideal. Em contrapartida, sob altas pressões, as forças intermoleculares repulsivas resultam em um sistema real com maior Energia de Gibbs quando comparado ao respectivo sistema ideal (ATKINS; PAULA, 2006).

No início do século XX, Gilbert Lewis, ao considerar a influência dessas forças intermoleculares em sistemas reais, propôs o conceito de fugacidade, uma função de estado intensiva que adaptaria os respectivos modelos ideais após realização da devida correção na Energia de Gibbs (ATKINS; PAULA, 2006), conforme ilustrado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Energia de Gibbs molar de gases ideais e reais em função da pressão



Fonte: Adaptado de Atkins e Paula (2006)

Além de considerar os devidos desvios na idealidade, o conceito de fugacidade resolve incongruências matemáticas relacionados à Equação 4.27 em situações de diluição infinita do componente i e também nos limites de gás ideal, quando a pressão tende a zero. Em ambos os casos, o valor do potencial químico da espécie i tende a menos infinito (KORETSKY, 2007).

Em suma, a fugacidade pode ser considerada uma variação isotérmica do potencial químico do componente i , sendo ele gás, líquido ou sólido, em um sistema a partir de um estado de referência conveniente até o potencial químico nas condições T e P do sistema. Assim sendo, pode-se redefinir a Equação 4.27 conforme Equação 4.28 (KORETSKY, 2007).

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad (4.28)$$

Na qual \hat{f}_i corresponde à fugacidade do componente i na mistura e f_i^0 corresponde à fugacidade do componente i no estado de agregação puro do componente sob mesmas condições de temperatura do sistema e pressão no estado de referência. De fato, a condição isotérmica para integração da Equação 4.25 exige necessariamente a igualdade entre as

temperaturas dos dois estados; entretanto, o valor da pressão de referência adotada é flexível, podendo ou não equivaler à pressão do sistema (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999).

O termo \hat{f}_i da Equação 4.28 pode ser desenvolvido em termos da pressão; de fato, a fugacidade pode ser considerada como uma pressão corrigida para obtenção do devido desvio na idealidade dos sistemas, conforme demonstrado na Equação 4.29 (ATKINS; PAULA, 2006; KORETSKY, 2007).

$$\hat{f}_i = x_i \hat{\phi}_i P \quad (4.29)$$

Na qual $\hat{\phi}_i$ corresponde ao coeficiente de fugacidade do componente i na mistura e x_i à fração molar desse mesmo componente.

Como a fugacidade está correlacionada ao potencial químico, pode-se redefinir a condição necessária para equilíbrio químico de um sistema, representada pela Equação 4.1, conforme Equação 4.30.

$$\frac{\partial \hat{f}_i(\vec{x}, t)}{\partial \vec{x}} = \frac{\partial \hat{f}_i(\vec{x}, t)}{\partial t} = 0, \forall \vec{x} \in \beta \text{ e } \forall t \in \Delta t \text{ e } \forall i \in (1, \dots, NC) \quad (4.30)$$

4.8 COEFICIENTE DE FUGACIDADE

O Coeficiente de Fugacidade corresponde ao fator adimensional que fornece a devida relação entre os parâmetros intermoleculares e propriedades macroscópicas (HURAI et al., 2015; KORETSKY, 2007). Caso o valor de $\hat{\phi}_i$ seja diferente da unidade, a relação de idealidade denotada pela Equação 4.31 não é satisfeita e, portanto, pode-se afirmar que as forças atrativas ou repulsivas dominam entre os diferentes componentes do sistema de interesse (KORETSKY, 2007).

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{P_i} \right) \equiv 1 \quad (4.31)$$

A descrição matemática do coeficiente de fugacidade do componente i em um sistema multifásico é dada pela Equação 4.32, relacionando-o à pressão, temperatura e volume (DANESH, 1998).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \left[\int_V^\infty \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (4.32)$$

Na qual Z corresponde ao fator de compressibilidade da mistura, V ao volume do sistema e NC ao número de componentes.

A obtenção deste fator pode ser realizada de diferentes formas, sendo elas consulta em tabelas de propriedades termodinâmicas com posterior obtenção do coeficiente desejado, utilização de correlações generalizadas para que o fator de compressibilidade possa ser relacionado ao coeficiente de fugacidade e, por fim, utilização de equações de estado para resolução apropriada da Equação 4.32 (KORETSKY, 2007).

Entretanto, em sistemas multicomponentes gasosos, as tabelas de propriedades termodinâmicas não são muito comuns e, além disso, a abordagem de correlações generalizadas limita o cálculo do coeficiente de fugacidade total da solução (KORETSKY, 2007). Frente às dificuldades na obtenção do valor relacionado a esse coeficiente, torna-se necessário e desejável uma representação algébrica deste fator por meio de equações multiparâmetros de estado; ainda assim, sua derivação e implementação por meio das respectivas equações não é trivial (LAWAL; LAAN, 1994).

4.9 FORMULAÇÃO GAMMA-PHI E PHI-PHI

As considerações relacionadas a não-idealidade da fase líquida, corrigida pelo coeficiente de atividade (γ) pela Lei de Raoult modificada, limita considerações adequadas da fase vapor. Para contornar essa questão, introduz-se o coeficiente de fugacidade da fase vapor $\hat{\phi}_i^v$ nos cálculos de equilíbrio, de forma que o critério de estabilidade química do sistema, representado pela Equação 4.30, possa também ser definido conforme Equação 4.33 (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

$$x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (4.33)$$

Nessa abordagem, convenientemente denominada gamma-phi ($\gamma - \phi$), pode-se expressar a fugacidade da fase líquida no estado de referência sob condições de saturação do líquido, conforme representada pela Equação 4.34 (KORETSKY, 2007).

$$f_i^0 = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp \left[\int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^l}{RT} dP \right] \quad (4.34)$$

Para este caso específico, equações de estado apropriadas podem ser utilizadas para prever o comportamento da fase vapor; em contrapartida, o comportamento da fase líquida é convenientemente descrito por modelos de Energia de Gibbs em excesso, conforme representado pela Equação 4.35 (PRIVAT; JAUBERT; PRIVAT, 2013).

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (4.35)$$

Na qual G^E corresponde à Energia de Gibbs molar da fase líquida, e n_i ao número de mols da espécie i também nessa fase.

Os modelos de Energia de Gibbs em excesso, entretanto, são calculados independentemente da pressão, de forma que o coeficiente de atividade da fase líquida seja função apenas da fração molar do componente e da temperatura do sistema. Dessa forma, a aproximação gamma-phi prediz satisfatoriamente o comportamento de sistemas multifásicos apenas sob condições de baixas a moderadas pressões (CORAZZA, 1995; PRIVAT; JAUBERT; PRIVAT, 2013).

Assim sendo, para sistemas sob altas pressões, recomenda-se a utilização da abordagem phi-phi ($\varphi - \varphi$), que representa o critério de estabilidade química do sistema conforme Equação 4.36.

$$x_i \hat{\varphi}_i^L = y_i \hat{\varphi}_i^V \quad (4.36)$$

Para essa abordagem, o comportamento e a não-idealidade das fases líquida e vapor são representados por equações de estado apropriadas, sendo elas dependentes de um termo explícito da pressão; dessa forma, permite-se a representação adequada das propriedades físicas e termodinâmicas do sistema como um todo, bem como maiores dependências da temperatura, pressão e composição na descrição do comportamento das fases. A ampla faixa de condição de utilização do método permite que condições críticas e supercríticas também sejam determinadas. (CORAZZA, 1995; PRIVAT; JAUBERT; PRIVAT, 2013).

Independentemente da abordagem escolhida, pode-se verificar o critério de estabilidade química do sistema a partir das condições de isofugacidade. De fato, conforme extensamente reportado na literatura (BHAWANGIRKAR; ADHIKARI; SANGWAI, 2018; HOLDER; MOKKA; WARZINSKI, 2001; JOSHI; MEKALA; SANGWAI, 2012; LI et al., 2019; MOHAMMADI et al., 2014; SEYED et al., 2014), esse método costuma ser o mais utilizado para cálculo do equilíbrio de fases em sistemas contendo hidratos.

4.10 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Devido à complexidade do método relacionado à isofugacidade para cálculo do equilíbrio de fases, White, Johnson e Dantzig propuseram, em 1958, um procedimento alternativo para determinação do equilíbrio de fases a partir da minimização da Energia de Gibbs (WHITE; JOHNSON; DANTZIG, 1958). Desde então, poucos autores empregaram essa metodologia no cálculo do equilíbrio de fases, principalmente em sistemas contendo hidratos (CRISPO; LANG; SERVIO, 2014; LUNDGAARD; MOLLERUP, 1992; MARTÍN; PETERS, 2009).

O método proposto não faz distinção entre as fases presentes no sistema, tornando-se factível ao focar os cálculos no valor do potencial químico das espécies constituintes (WHITE; JOHNSON; DANTZIG, 1958); a existência da fase é determinada apenas após a conclusão do método, resultando nas condições de isofugacidade caso as fases de fato existam.

O problema de minimização da Energia de Gibbs pode ser formulado a partir da integração da Equação 4.21 sobre todas as fases do sistema, considerando-se condições isotérmicas e isobáricas. A expressão resultante é representada pela Equação 4.37.

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NK} \mu_i^k n_i^k \quad (4.37)$$

Na qual NC e NK representam, respectivamente, o número de componentes e o número de fases do sistema multicomponente e multifásico, G corresponde à Energia de Gibbs e μ_i^k e n_i^k correspondem, respectivamente, ao potencial químico e ao número de mols da espécie i na fase k.

No equilíbrio químico, sem reatividade, o número de mols de cada componente deve ser conservado e, além disso, o número de mols de cada componente i na fase k deve ser não-negativo. Dessa forma, essas condições de não-negatividade e balanço material, representadas respectivamente pelas Equações 4.38 e 4.39, são necessárias para que a Energia de Gibbs representada pela Equação 4.37 seja um mínimo local (TEH; RANGAIAH, 2002), definindo-se, assim, o equilíbrio estável do sistema multifásico e multicomponente; o mínimo global é verificado apenas a partir de análises de convexidade.

$$0 \leq n_i^k \leq z_i F \quad (4.38)$$

$$\sum_{k=1}^{NK} n_i^k = z_i F \quad (4.39)$$

Na qual z_i corresponde à fração molar do componente i na mistura e F ao número de mols total da mistura.

4.11 EQUAÇÕES DE ESTADO (EoS)

O comportamento das fases fluidas de um sistema real pode ser descrito utilizando-se equações que forneçam dados volumétricos confiáveis sobre toda a faixa da integral, relacionando variáveis como temperatura, pressão e composição (DANESH, 1998; GROVE, 2019). Assim sendo, essas equações de estado são amplamente empregadas em indústrias químicas para modelar e prever equilíbrio de fases em processos, além de permitir a predição de análises econômicas de projetos (ALVEZ, 1998).

Entretanto, problemas ainda são ressaltados relacionados à falta de uma expressão unificada para descrição das fases fluidas, visto que sistemas físicos reais são complexos e necessitam equações descritivas sob circunstâncias bem definidas (LAWAL; LAAN, 1994; RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013; ROBAZZI, 2002), sendo o grau de precisão de suas propriedades termodinâmicas determinado através das diferentes capacidades preditivas dessas equações (ALVEZ, 1998).

4.11.1 Desenvolvimento Histórico dos Modelos Teóricos e Empíricos das Equações de Estado

O desenvolvimento dos modelos analíticos das equações de estado podem ser classificados como empíricos, semi-empíricos e teóricos. Equações empíricas são bastante específicas para determinados componentes, representando seus respectivos dados obtidos experimentalmente na forma analítica e apresentando uma grande quantidade de parâmetros ajustáveis. A equação de Benedict-Webb-Rubin (BWR), por exemplo, apresenta oito desses parâmetros (ALVEZ, 1998), prevendo satisfatoriamente propriedades termodinâmicas de gases leves e apolares ou levemente polares, sob pressões baixas a moderadas (KISS; FERREIRA, 2017).

Várias modificações da equação de BWR foram propostas, a exemplo da Equação de Gosman, que requer dezesseis parâmetros ajustáveis para representação do argônio e a equação de Bender que, para representação do argônio, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio, etileno, propileno, etano, propano, n-butano e n-pentano, requer vinte parâmetros ajustáveis (ALVEZ, 1998), como pode-se verificar na Equação 4.40 (SIEVERS; SCHULZ, 1980).

$$\begin{aligned}
 P = RT\rho + \left(a_1T - a_2 - \frac{a_3}{T} - \frac{a_4}{T^2} - \frac{a_5}{T^3} \right) \rho^2 + \left(a_6T + a_7 + \frac{a_8}{T} \right) \rho^3 \\
 + (a_9T + a_{10})\rho^4 + (a_{11}T + a_{12})\rho^5 + (a_{13})\rho^6 \\
 + \left[\frac{a_{14}}{T^2} + \frac{a_{15}}{T^3} + \frac{a_{16}}{T^4} + \left(\frac{a_{17}}{T^2} + \frac{a_{18}}{T^3} + \frac{a_{19}}{T^4} \right) \rho^2 \right] \rho^3 \exp(-a_{20}\rho^2)
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

Na qual ρ corresponde à massa específica da mistura e os parâmetros a_1 a a_{20} são determinados através de ajuste da equação aos dados experimentais dos respectivos componentes puros (SIEVERS; SCHULZ, 1980).

Wang, Xiang e Han (2001) formularam uma modificação da equação de BWR propondo uma nova equação empírica de 10 parâmetros, sendo 9 deles expressos em função da pressão, temperatura e volume críticos, bem como fator acêntrico, ajustando as propriedades termodinâmicas de apenas sete componentes.

O método de Lee-Kesler, por sua vez, utiliza valores de temperatura e pressão críticas, bem como fator acêntrico, de forma a estimar a pressão de vapor de qualquer componente, bem como propriedades termodinâmicas de gases e líquidos contendo hidrocarbonetos e componentes levemente polares. É este método que origina correlações

relacionadas às tabelas de propriedades e também às representações gráficas (KISS; FERREIRA, 2017).

Em contrapartida, as equações de estado teóricas baseiam-se na Mecânica Estatística para definição dos parâmetros intermoleculares presentes nas equações, utilizando, portanto, poucos dados experimentais ao predizer as propriedades termodinâmicas de componentes, sendo de grande utilidade em casos nos quais os dados experimentais confiáveis são escassos. A mais conhecida corresponde à equação do Virial, sendo as demais equações teóricas propostas essencialmente extensões dessa primeira, objetivando-se melhorias nas predições de propriedades termodinâmicas (ALVEZ, 1998), a exemplo das equações de Beattie-Bridgeman e até mesmo a equação de Benedict-Webb-Rubin (KORETSKY, 2007).

A Equação do Virial apresenta-se conforme a Equação 4.41, na qual o fator de compressibilidade é representado por uma série de potência em massa específica em torno de $1/V$ (KORETSKY, 2007). É restrita ao cálculo de fase gasosa a pressões moderadas; entretanto, permite a descrição de um grande número de componentes, dentre eles compostos polares (RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013)

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (4.41)$$

Na qual B, C e D correspondem aos coeficientes viriais, sendo eles dependentes da temperatura e composição.

A equação *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT) e suas extensões, a exemplo da equação *Perturbed-Chain-Saft* (PC-SAFT), correspondem a equações teóricas de ordem superior também baseadas na mecânica estatística (DIAMANTONIS et al., 2013). A complexidade em sua formulação requer que sua resolução seja auxiliada por métodos matemáticos a temperatura e pressão fixas, sendo capaz de predizer equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para diferentes tipos de misturas, dentre elas aquelas contendo tanto componentes polares quanto apolares, bem como propriedades termodinâmicas na região crítica e supercrítica (RODRIGUEZ; KOUKOUVINIS; GAVAISES, 2019; SENOL, 2011).

Devido à sua grande capacidade preditiva, essa equação tem sido, nos últimos anos, extensamente investigada para uma enorme variedade de sistemas, dentre eles aqueles relacionados à biocombustíveis (ABALA et al., 2019; CORAZZA; FOUAD; CHAPMAN, 2016), polímeros (CAMACHO et al., 2017; LIU; KENTISH, 2016), óleo e gás

(MARSHALL, 2019; SAAJANLEHTO; ALOPAEUS, 2014), fluidos supercríticos (LEE; BYUN, 2018) e processos de extração (AUGER et al., 2016).

4.11.2 Desenvolvimento Histórico dos Modelos Semi-Empíricos das Equações Cúbicas de Estado

As equações semi-empíricas contêm pouca fundamentação teórica, sendo deduzidas a partir da Equação de van der Waals, e apresentam poucos parâmetros que podem ser definidos empiricamente para melhor representação dos componentes puros (ALVEZ, 1998). Devido sua relativa simplicidade em relação aos demais modelos analíticos e possibilidade de predição de propriedades termodinâmicas de uma extensa quantidade de componentes, são as mais utilizadas nas indústrias, principalmente indústrias de óleo e gás (RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013).

Tentativas para encontrar uma base comum semi-empírica entre as equações cúbicas de estado restringiram-nas a equações de dois a cinco parâmetros (LAWAL; LAAN, 1994; RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013), nas quais apenas esses termos e suas respectivas definições variam conforme a complexidade do sistema, para modelar adequadamente o comportamento dos fluidos principalmente em misturas complexas (DANESH, 1998; KORETSKY, 2007).

É conveniente, portanto, expressar tal generalização referente à equação de estado cúbica conforme descrito pela Equação 4.42 (LAWAL; LAAN, 1994), cujas respectivas variações nos parâmetros são representadas pelo Quadro 4.2 de acordo com a equação de interesse. Esse quadro descreve as principais equações cúbicas semi-empíricas citadas no presente trabalho, com exceção daquelas que apresentam pequena modificação em relação à respectiva equação na qual é previamente baseada, bem como aquelas com diferenças significativas quando comparadas à generalização representada pela Equação 4.42.

$$P = \frac{RT(V + \tau)}{(V - b)(V + \sigma)} - \frac{a(T)}{V^2 + \alpha bV - \beta b^2} \quad (4.42)$$

O Quadro 4.3 apresenta os termos a, b, c, d, e, b₂ e b₃ e as respectivas equações para o cálculo, nas quais as constantes de proporcionalidade ϵ_a , ϵ_b , ϵ_c , ϵ_d , ϵ_e são definidos conforme a EoS utilizada e B₂ e B₃ de acordo com as equações reportadas no Quadro 4.4.

Quadro 4.2 – Especificações dos parâmetros da equação de estado cúbica

Equação	Coeficientes da Equação			
	α	β	τ	σ
Van der Waals	0	0	1 - V	1 - V
Redlich-Kwong	1	0	1 - V	1 - V
Soave-Redlich-Kwong	1	0	1 - V	1 - V
Peng-Robinson	2	1	1 - V	1 - V
Valderrama	1 + c/b	c/b	1 - V	1 - V
Schmidt-Wenzel	c	d	1 - V	1 - V
Patel-Teja	(b + c)/b	c/b	1 - V	1 - V
Yu-Lu	3 + c/b	-c/b	1 - V	1 - V
Adachi-Lu	(b ₃ + b ₂)b	b ₃ b ₂ /b ²	1 - V	1 - V
Trebble-Bishnoi	(b + c)/b	(bc - d ²)/b ²	1 - V	1 - V
GDN2	(c + d)/b	cd/b ²	1 - V	1 - V
5PGDN	(c + d)/b	(-cd/b ²)	e	c

Fonte: Adaptado de Lawal e Laan (1994)

Quadro 4.3 – Especificações dos termos a, b, c, d, e, b₂ e b₃

Equação	Termo						
	a	b	C	d	e	b ₂	b ₃
	$\epsilon_a \frac{(RT_c)^2}{P_c}$	$\epsilon_b \frac{RT_c}{P_c}$	$\epsilon_c \frac{RT_c}{P_c}$	$\epsilon_d \frac{RT_c}{P_c}$	$\epsilon_e \frac{RT_c}{P_c}$	$\frac{B_2 RT_c}{P_c}$	$\frac{B_3 RT_c}{P_c}$

Fonte: Adaptado de Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019a)

Quadro 4.4 – Especificações dos termos B_i

Termo	
B ₂	B ₃
$\frac{RT_c(0,03686 + 0,00405\omega - 0,01073\omega^2 + 0,00157\omega^3)}{P_c}$	$\frac{RT_c(0,15400 + 0,14122\omega - 0,00272\omega^2 + 0,00484\omega^3)}{P_c}$

Fonte: Adaptado de Adachi, Lu e Sugie (1983)

A mais simples dessas equações semi-empíricas remete a van der Waals que, em 1873, propôs a correção no modelo do gás ideal ao considerar nos cálculos o volume das moléculas tendo como base o modelo de esferas rígidas, sendo necessário, portanto, representar o termo *b* referente às forças repulsivas e também o termo *a* que considera as respectivas forças intermoleculares atrativas entre duas moléculas, aqui representadas pela dependência em $1/V^2$ (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007; KORETSKY, 2007).

A equação de van der Waals prevê o equilíbrio líquido-vapor para componentes puros; entretanto, as previsões pioram proporcionalmente com o aumento da densidade do fluido ou em condições de altas pressões (ROBAZZI, 2002), visto que um maior número de

moléculas estaria envolvido numa mesma interação intermolecular (ALVEZ, 1998). Redlich e Kwong propuseram, dessa forma, uma modificação na equação de van der Waals referente ao termo de atração, tornando-o mais dependente da temperatura do sistema e, assim, melhorando previsões nas pressões de vapor (KISS; FERREIRA, 2017; PEDERSEN; CHRISTENSEN; SHAIKH, 2014).

As primeiras equações cúbicas de estado que foram de fato amplamente utilizadas, principalmente nas indústrias de óleo e gás, correspondem às equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) (RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013). Ambas mostraram-se eficientes para descrever o equilíbrio líquido-vapor entre componentes apolares, dentre eles hidrocarbonetos, e prever satisfatoriamente bem pressões de vapor de hidrocarbonetos leves e médios, ao modificarem o termo atrativo para um mais fortemente dependente da temperatura e ao incorporar o parâmetro molecular relacionado ao fator acêntrico – ω (KISS; FERREIRA, 2017). Soave comprovou, dessa forma, substanciais melhorias na previsão da pressão de vapor ao investigar o equilíbrio de fases de sistemas binários (ASHOUR et al., 2011). A Equação de Peng-Robinson, por sua vez, prevê um pouco melhor densidades de fluidos líquidos (DANESH; XU; TODD, 1991; PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999) e maior acuracidade próxima ao ponto crítico (KISS; FERREIRA, 2017) ao modificar os parâmetros α e β da Equação 4.42.

As equações cúbicas de estado de dois parâmetros, entretanto, não conseguem prever satisfatoriamente as densidades de fluidos líquidos, apresentando também pobre descrição do fluido em regiões próximas ao ponto crítico (JIUXUN, 2002), sendo essa lacuna parcialmente remediada adicionando-se um terceiro parâmetro na equação de estado cúbica determinado a partir de dados volumétricos (ASHOUR et al., 2011; GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2019b).

Assim sendo, Schmidt e Wenzel (1980) propuseram uma generalização da equação de van der Waals ao substituir o termo V^2 por uma expressão mais complexa, também quadrática no volume, que descreveu satisfatoriamente bem, com uma acuracidade de aproximadamente 2 %, densidades de líquidos em baixos valores de temperaturas reduzidas.

Patel e Teja (1982) propuseram uma extensão aos trabalhos de Soave, Peng e Robinson e Schmidt e Wenzel, reproduzindo bem as características dessas equações, além de estimar satisfatoriamente comportamentos de fluidos polares como água, amônia e álcoois, além de hidrocarbonetos pesados (cadeias carbônicas possuindo mais de 20 átomos de carbono).

Várias modificações na equação de Patel e Teja foram propostas para melhorar a capacidade preditiva de condições termodinâmicas de misturas gasosas contendo hidrocarbonetos pesados e também componentes polares, dentre elas aquelas de Valderrama (1990), Erdogmus e Adewumi (2000) e Forero e Velásquez (2013).

Twu et al. (1991) propuseram uma equação de estado cúbica de três parâmetros modificada no parâmetro $a(T)$ em relação à equação de Redlich Kwong que descreveu satisfatoriamente bem a pressão de vapor e capacidade calorífica de líquidos de mais de 1000 substâncias; propuseram também uma nova regra de mistura, descrevendo assim misturas binárias com maior acuracidade.

Yu e Lu (1987), por sua vez, propuseram melhorias nas equações preditivas relacionadas aos trabalhos de van der Waals referentes às previsões das densidades de líquidos e misturas assimétricas (a exemplo de misturas contendo metano e n-decano ou dióxido de carbono e n-decano). Para outros demais sistemas contendo alcanos, obtiveram resultados semelhantes às equações de dois parâmetros.

Nestas equações cúbicas de três parâmetros, admite-se que o fator de compressibilidade crítico é ajustável e não fixo; entretanto, valores superestimados são obtidos, e previsões de densidade líquida para compostos polares muitas vezes permanecem inalteradas quando comparadas às equações de dois parâmetros (GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2019b)

Para suprir as deficiências das equações de dois e três parâmetros, a equação cúbica de quatro parâmetros apresenta-se como alternativa que permite o ajuste do fator de compressibilidade crítico ao seu valor experimental através da inclusão do quarto parâmetro (GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2019b).

Adachi, Lu e Sugie (1983), foram os primeiros a desenvolver equações cúbicas de quatro parâmetros, permitindo a obtenção de melhores valores relacionados ao coeficiente de fugacidade, fator de compressibilidade e entalpia para componentes apolares e levemente polares em uma ampla faixa de temperatura e pressão reduzidas. Em relação a misturas binárias, foram obtidas representações melhores do equilíbrio líquido-vapor quando comparadas aos resultados obtidos pelas equações de SRK e PR.

Trebble e Bishnoi (1987) desenvolveram uma equação cúbica de quatro parâmetros baseada em modificações da equação de Patel e Teja, que prevê o equilíbrio de fases para fluidos polares e apolares com sucesso, sendo eles água, dióxido de carbono, argônio, hélio e amônia. Segundo os autores, esta equação aumenta a flexibilidade correlacional e permite melhoras significativas nas previsões PVT.

Jan e Tsai (1991) desenvolveram uma EoS de quatro parâmetros que também permitiu melhorias nos modelos preditivos de pressões de vapor de fluidos polares e apolares, bem como nos comportamentos de fluidos altamente polares, após investigarem o comportamento de aproximadamente 60 componentes.

Mais recentemente, Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019b) propuseram uma EoS de quatro parâmetros, denominada GDN2, que prevê relativamente bem densidades de diferentes líquidos saturados.

Apesar de promissoras, equações de estado de quatro parâmetros não são extensamente investigadas (GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2019a, 2019b) devido à complexidade computacional envolvida e à dificuldade em se obter suas respectivas generalizações para o cálculo de misturas (PATEL; TEJA, 1982), sendo portanto pouco mencionadas na literatura. Assim sendo, pode-se estender tal afirmativa para equações de cinco ou mais parâmetros, sendo a de cinco parâmetros o limite para que a EoS permaneça cúbica (GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2019a).

Uma das poucas abordagens das equações de estado de cinco parâmetros remete a Jiuxun (2002), tendo ele obtido boa descrição do comportamento PVT de componentes polares e apolares em uma extensa faixa de temperatura e pressão, principalmente no que se refere à densidade do líquido e previsões próximas às regiões críticas do fluido.

Ghoderao, Dalvi e Narayan (2019a), propuseram também uma equação inclusiva, denominada 5PGDN, que prevê pequenas melhorias relacionadas às propriedades termofísicas dos componentes estudados quando comparadas aos resultados obtidos pelas equações de quatro ou menos parâmetros, indicando provavelmente a necessidade de sofisticções nas regras de mistura.

4.11.3 Desenvolvimento Histórico dos Modelos Semi-Empíricos das Equações Não-Cúbicas de Estado

Vários autores desenvolveram extensões das equações cúbicas de estado ao reformulá-las a equações quárticas ou até de ordens superiores, para ter melhorias nas previsões das propriedades termodinâmicas (PATEL; TEJA, 1982).

Kubic Jr. (1986) foi o primeiro autor a propor uma equação quártica, definindo-a a partir de proposições mais fortemente baseadas na mecânica estatística. O autor obteve, para componentes puros, resultados semelhantes àqueles obtidos por equações cúbicas; entretanto, alcançou melhores previsões das propriedades de misturas.

Soave (1990), por sua vez, desenvolveu uma equação quártica de estado que apresentou melhores previsões das propriedades termodinâmicas de fluidos, principalmente na região supercrítica, obtendo-se uma expressão conforme demonstrado pela Equação 4.43.

$$P = \frac{RT}{V} \left(1 + c \frac{b}{V-b} - \frac{aV}{(V+d)(V+e)} \right) \quad (4.43)$$

Gow, Alkhalidi e Demir (2015) definiram uma equação para melhorias nas propriedades PVT de fluidos, conforme verificado pela Equação 4.44.

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\delta RTV}{(V - \beta c)^2} - \frac{\delta RT}{V - \beta c} - \frac{a_{tt} c RT}{V(V - \beta c)} \quad (4.44)$$

Na qual a_{tt} , c , δ , β e c correspondem aos parâmetros da equação, sendo o primeiro um parâmetro de dispersão do termo atrativo.

Em contrapartida, Anderko e Pitzer propuseram uma equação de ordem superior com satisfatórias previsões do equilíbrio líquido-vapor e também das propriedades termodinâmicas de soluções aquosas a altas temperatura e pressão (BERMEJO; MARTÍN; COCERO, 2007), sendo ela demonstrada pela Equação 4.45.

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{1 + c\rho_r}{1 - b\rho_r} \right) + \alpha\rho_r + \beta\rho_r^2 + \gamma\rho_r^3 \quad (4.45)$$

Na qual ρ_r corresponde à densidade reduzida e os parâmetros c , α , β e γ são parâmetros determinados em função da temperatura reduzida.

4.12 REGRAS DE MISTURAS

As equações de estado foram originalmente formuladas para prever o comportamento das fases fluidas de substâncias puras. Entretanto, pode-se estender sua aplicabilidade a sistemas multicomponentes utilizando-se regras de misturas apropriadas, formulando a mistura como sendo um pseudocomponente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão do sistema (OLIVEIRA; CABRAL, 1997).

Diversas regras de mistura têm sido extensivamente estudadas no decorrer dos anos, para se adequarem cada vez mais às equações de estado e às condições do sistema multifásico, ampliando-se, assim, a faixa satisfatória de predição do sistema (SILVEIRA; SALAU, 2019).

Sob essas condições, as expressões para os termos atrativos e repulsivos a e b , respectivamente, devem ser computados em função dos valores de a_i e b_i de cada substância pura i que compõe o sistema. Para tal, a regra de mistura clássica remete a van der Waals (VDW), sendo ela a mais utilizada profissionalmente em processos simulativos (STAUDT; SOARES, 2012). Para os termos a e b , são definidas as respectivas regras conforme Equações 4.46 e 4.47.

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (4.46)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} z_i b_i \quad (4.47)$$

Nas quais z_i e z_j correspondem às frações molares dos componentes i e j , respectivamente, a_i e a_j aos parâmetros atrativos referentes às moléculas dos componentes i e j , respectivamente, b_i ao parâmetro repulsivo determinado pelo co-volume do componente i , NC ao número de componentes presentes no sistema, a_m e b_m aos parâmetros atrativos e repulsivos da mistura, respectivamente (STAUDT; SOARES, 2012).

Essa regra clássica de mistura apresenta bons resultados, quando aliadas a equações cúbicas de estado, a misturas contendo compostos semelhantes em tamanho e natureza química; casos contrários podem não condizer com dados experimentais. Assim sendo, uma extensa quantidade de regras alternativas de mistura têm sido investigadas desde então (SHIBATA; SANDLER, 1989).

Panagiotopoulos e Reid (1987) alteraram a regra de mistura de van der Waals propondo uma regra não-quadrática para o termo a_m conforme Equação 4.48, considerando a adição de termos referentes a parâmetros de interação binária a serem definidos a partir de regressão linear. Com essa modificação, obtiveram melhores resultados para o equilíbrio de fases de sistemas sob altas pressões contendo água, líquidos orgânicos polares e fluidos supercríticos.

$$a_m = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) z_i] \quad (4.48)$$

Huron e Vidal propuseram uma regra de mistura empírica diferenciada baseada no modelo de composição local e Energia de Gibbs em excesso, equacionando o coeficiente de fugacidade à pressão infinita, obtendo-se, para a_m , a Equação 4.49, permitindo dessa forma que vários sistemas contendo componentes polares e assimétricos fossem adequadamente descritos (HURON; VIDAL, 1979; SHIBATA; SANDLER, 1989).

$$a_m = b_m \sum_{j=1}^{NC} z_i \left[\frac{a_{ii}}{b_i} - \frac{1}{\frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2 + \sqrt{2}}{2 - \sqrt{2}} \right)} \frac{\sum_{j=1}^{NC} z_j b_j C_{ji} \exp \left(\frac{-\alpha_{ji} C_{ji}}{RT} \right)}{\sum_{j=1}^{NC} z_j b_j \exp \left(\frac{-\alpha_{ji} C_{ji}}{RT} \right)} \right] \quad (4.49)$$

Na qual α_{ji} , C_{ij} e C_{ji} são parâmetros ajustáveis, e b_m deve ser igual à 9 para acordar alguns valores na condição de pressão infinita.

Luedecke e Prausnitz formularam, em 1985, uma regra que inseria um termo dependente da densidade da mistura, prevendo bem esses mesmos sistemas em altas densidades (RAAL; MUHLBAUER, 1997; SHIBATA; SANDLER, 1989). Posteriormente, Shibata e Sandler, bem como Avlonitis, Danesh e Todd, propuseram alterações neste modelo de Luedecke e Prausnitz de forma a adequar melhor a predição de equilíbrio de misturas contendo componentes polares e assimétricos, a exemplo daquelas contendo hidrocarbonetos, água e metanol (AVLONITIS; DANESH; TODD, 1994; RAAL; MUHLBAUER, 1997). Já em 1992, Wong e Sandler propuseram uma regra de mistura que, apesar de prever satisfatoriamente bem sistemas sob baixas e altas densidades, não necessita do termo relativo à densidade propriamente dita (VAHID; EMAMI; FEYZI, 2004).

Para sistemas contendo hidratos, deve-se citar os recentes trabalhos de Thakre e Jana (2017), que propuseram alterações na regra de mistura de Wong-Sandler, tornando-a mais dependente da temperatura e da composição da fase vapor. Com a alteração, obtiveram melhores predições do equilíbrio de fases de hidratos de gás natural.

Medeiros (2014), por sua vez, tratou indiretamente sobre hidratos ao propor uma nova regra de mistura para correlacionar solubilidade de hidrocarbonetos em água. Nesta regra, são requeridos dois parâmetros binários ajustáveis para hidrocarbonetos e três para aromáticos, de forma que a equação de estado pode apresentar resultados melhores quando comparada aos dados experimentais.

4.13 PROPRIEDADES PSEUDOCRÍTICAS DE MISTURAS

O conhecimento das propriedades pseudocríticas de misturas é fundamental em processos químicos e petrolíferos, visto que auxilia na definição das devidas faixas de operação, na determinação de propriedades físicas e termodinâmicas de sistemas a partir das equações de estado, sendo também útil em processos supercríticos de separação e extração (ORTRIZ, 2001; XIN et al., 2018). Entretanto, a obtenção experimental das propriedades críticas é custosa e difícil, de forma que a utilização de métodos para estimá-las faz-se particularmente necessária (HE et al., 2018a).

A mais simples correlação para misturas, sendo ela também a mais comumente utilizada, remete à Kay (1936), tendo ela permitido a aproximação da propriedade pseudocrítica da mistura a partir da média ponderada entre as propriedades críticas de cada um dos componentes da mistura e suas respectivas frações molares. Dessa forma, a propriedade pseudocrítica Θ , sendo ela temperatura, pressão, fator acêntrico ou volume crítico, pode ser representada para a mistura conforme Equação 4.50.

$$\Theta_{pc} = \sum_{i=1}^{NC} z_i \Theta_{ci} \quad (4.50)$$

Desde então, vários outros autores propuseram melhorias na obtenção das propriedades pseudocríticas para melhorar o ajuste aos dados experimentais. Etter e Kay (1961) propuseram adequações nessas propriedades levando em consideração um fator relacionado, basicamente, a uma soma das contribuições dos componentes mais leves da mistura na propriedade investigada. Estudos conduzidos pelos autores para 60 misturas, envolvendo de dois a nove componentes, demonstraram desvios médios de apenas 2 % para pressão e 1 % para temperatura críticas, quando comparados aos dados experimentais.

Chueh e Prausnitz (1967) propuseram um cálculo satisfatório para propriedades pseudocríticas de misturas contendo, principalmente, parafinas, olefinas, aromáticos, dinitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

Baker e Luks desenvolveram, em 1980, estratégias numéricas computacionais associadas à Energia de Helmholtz para determinação das propriedades pseudocríticas da mistura; entretanto, a pesquisa demandava grande esforço computacional, fato que fora suprimido pelos trabalhos de Heidemann e Khalil, que utilizaram expansões de Taylor para a

Energia de Helmholtz e posterior determinação das propriedades (HENDERSON et al., 2010).

Em 2010, Henderson e colaboradores propuseram o cálculo computacional das propriedades pseudocríticas a partir da descrição de um algoritmo de otimização global, permitindo a obtenção praticamente instantânea dessas propriedades de fluidos de petróleo (HENDERSON et al., 2010).

Estudos recentes promovidos por He et al. (2018a) propuseram a determinação das propriedades pseudocríticas baseada na teoria da contribuição de grupos, não sendo necessários parâmetros críticos dos componentes puros. Os autores obtiveram, para misturas binárias, desvios médios de 2,38 % para temperatura crítica e 6,61 % para pressão crítica; para misturas ternárias, obtiveram desvios de 2,04 % para temperatura crítica e 7,45 % para pressão crítica.

4.14 RESOLUÇÃO DE EQUAÇÕES POLINOMIAIS

A equação de estado representada pela Equação 4.42 é cúbica no volume e, assim como as demais equações cúbicas de estado, pode também ser representada em termos do fator de compressibilidade Z , conforme Equação 4.51.

$$Z^3 + f_1(T, P)Z^2 + f_2(T, P)Z + f_3(T, P) = 0 \quad (4.51)$$

Na qual $f_i(T, P)$ representa a função com os parâmetros de ajuste, bem como as variáveis temperatura e pressão. Essas funções correspondem aos coeficientes da cúbica que irão variar conforme a equação de estado utilizada.

Vários métodos para resolução algébrica e numérica de equações cúbicas estão disponíveis na literatura. Os mais simples, a exemplo dos métodos de Briot-Ruffini, das relações de Girard ou do teorema das raízes racionais, são extremamente limitados, não sendo suficientes para a plena resolução da cúbica, visto que necessita-se previamente do conhecimento, em alguns desses casos, do valor de alguma das raízes da polinomial ou da relação entre elas; em outros casos, não são determinadas as raízes complexas em qualquer intervalo predeterminado (CARNEIRO, 2015).

Assim sendo, métodos mais sofisticados são preferidos, a exemplo do método analítico de Cardano-Tartaglia. Em suma, este método trabalha com os coeficientes da equação de forma que constantes auxiliares sejam obtidas, permitindo a distinção das raízes

reais da cúbica em termos do valor de um discriminante e posterior obtenção analítica de todas as raízes, sendo elas reais ou complexas, com base nas constantes auxiliares supracitadas (GLASS; MITSOS, 2017; O'CONNELL; HAILE, 2011).

Em um método alternativo, pode-se utilizar o conceito dos resolventes de Lagrange, correlacionando o termo $\omega = e^{2\pi i/3}$ a coeficientes complexos auxiliares para solucionar a equação cúbica. As raízes, neste caso, podem ser expressas conforme Equação 4.52 (FAUCETTE, 1996).

$$x_j = \omega^j u + \omega^{2j} v \quad (4.52)$$

Na qual u e v correspondem aos coeficientes complexos auxiliares e x_j à raiz da equação, com j adotando os valores de 0, 1 e 2.

Métodos numéricos iterativos para resolução de equações polinomiais, a exemplo dos métodos da bissecção, secante, ponto fixo, Newton-Raphson e falsa posição, por sua vez, consistem em uma sequência de cálculos para convergência de uma estimativa inicial até o valor aproximado das raízes reais da polinomial dentro de certa precisão, desde que o ponto inicial seja tomado em uma vizinhança da solução procurada (GLASS; MITSOS, 2017; RUGGIERO; LOPES, 1996).

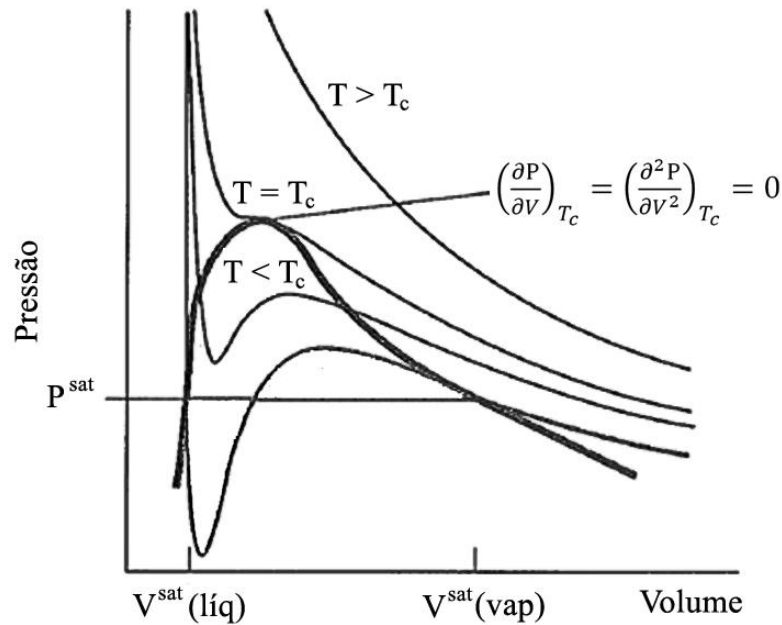
4.15 INTERPRETAÇÃO DAS RAÍZES DA EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA

As raízes em volume da equação de estado cúbica representada pela Equação 4.42 apresentam diferentes significados físicos. Acima do ponto pseudocrítico da mistura ao longo das isothermas críticas, há uma raiz real positiva que representa o volume do fluido supercrítico e duas raízes complexas sem significado físico, com exceção do ponto referente à pressão pseudocrítica, no qual há três raízes reais sendo elas equivalentes ao volume pseudocrítico da mistura (KORETSKY, 2007; SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

Em contrapartida, abaixo do ponto pseudocrítico, as três raízes são reais e diferentes entre si. A menor delas indica o volume molar do líquido e a maior delas o volume molar do vapor; a raiz com valor intermediário não apresenta significado físico, visto que a descontinuidade da isoterma na região bifásica não pode ser descrita por uma equação de estado (KORETSKY, 2007). Essas características são representadas pela Figura 4.6, na qual a

curva binodal indica os estados de líquido e vapor saturado. (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007).

Figura 4.6 – Comportamento PV representativo de equações de estado cúbicas



Fonte: Adaptado de Koretsky (2007)

4.16 ABORDAGEM TERMODINÂMICA DA EQUAÇÃO DE WAALS E PLATTEEUW

Em um sistema no qual a formação de hidratos é evidenciada, pode-se determinar o comportamento dessa fase sólida a partir de uma equação diferenciada, tendo sido derivada através de modelagem matemática por Waals e Platteeuw. Entretanto, devido à complexidade da conceituação, cuja base teórica metodológica faz uso da mecânica estatística, as definições neste trabalho foram restringidas apenas às suas características mais essenciais. (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972; WAALS; PLATTEEUW, 1959).

Waals e Platteeuw (1959) definiram, a princípio, a água como o solvente Q responsável pela formação estrutural do hidrato, e também as moléculas hóspedes A, B,..., M, convenientemente denominadas solutos. Além disso, o solvente Q fora definido de três formas distintas, sendo elas estrutura estável líquida (L), cristalina (H) ou intermediária metaestável (β). Deve-se frisar que essa última estrutura corresponde a uma situação hipotética, visto que uma estrutura cristalina sem moléculas hóspedes não se sustenta sozinha. De fato, essa condição nunca fora sintetizada em laboratório, e a rede vazia é utilizada apenas

como um estado de referência para auxílio nos cálculos das propriedades termofísicas do hidrato (HANDA; TSE, 1986).

Os autores realizaram, em seguida, as seguintes considerações prévias para estruturação do modelo:

- a) a contribuição de Q às variações de entalpia independe das moléculas hóspedes;
- b) uma cavidade nunca pode conter mais de uma molécula encapsulada de soluto;
- c) as interações entre as moléculas do soluto são negligenciadas;
- d) as moléculas de soluto podem rotacionar no interior das cavidades;
- e) a energia potencial das moléculas de soluto, a uma distância r do centro da cavidade, é definida pelo potencial de Lennard-Jones e Devonshire.

Assim sendo, tomando-se como referência um cristal de hidrato contendo N_Q moléculas de Q em equilíbrio com as moléculas de soluto, cujas atividades são $\lambda_A, \lambda_B, \dots, \lambda_M$, ocupando um volume V a uma temperatura T , os autores definiram as propriedades estatísticas do *ensemble* canônico a partir da função de partição Ξ , representada convenientemente pela Equação 4.53.

$$\Xi = \exp\left(-\frac{F^\beta}{kT}\right) \sum_{N_{J_i}} \prod_i \left[\frac{(\vartheta_i N_Q)!}{(\vartheta_i N_Q - \sum_J N_{J_i})! \prod_J N_{J_i}!} \prod_i h_{J_i}^{N_{J_i}} \lambda_J^{N_{J_i}} \right] \quad (4.53)$$

Na qual N_{J_i} representa moléculas de cada soluto J que ocupam a cavidade do tipo i , F^β à energia da cavidade vazia do hidrato, $h_{J_i}(T,P)$ à função de partição da molécula J quando enclausurada na cavidade i , k à Constante de Boltzmann e ϑ_i ao número de cavidades do tipo i por molécula Q .

Em suma, o produto fatorial expressa as distintas maneiras através das quais as moléculas do soluto podem se distribuir nas cavidades, e o primeiro somatório representa a soma da expressão resultante sobre todas as possibilidades nas quais as moléculas do soluto J podem ocupar as cavidades do tipo i .

A Equação 4.53 pode ser representada conforme Equação 4.54, ao utilizar-se o Teorema Multinomial de Newton.

$$\Xi = \exp\left(-\frac{F^\beta}{kT}\right) \prod_i \left(1 + \sum_J h_{J_i} \lambda_J\right)^{\vartheta_i N_Q} \quad (4.54)$$

Waals e Platteeuw (1959) relacionaram a função de partição (Ξ) do soluto ao solvente em termos de atividade do soluto constituído pelas moléculas de K, de acordo com a Equação 4.55 após adaptação da Equação 4.21.

$$kTd \ln \Xi = \left(\frac{U}{T}\right) dT + PdV + \sum_K \frac{kTN_K d\lambda_K}{\lambda_K} - \mu_Q dN_Q \quad (4.55)$$

A Equação 4.55, sob condições constantes de T, V, N_Q e λ_J , e considerando-se linearidade e homogeneidade de N_K em função do número de cavidades, resultara convenientemente na Equação 4.56, conforme reportado pelos pesquisadores.

$$N_{K_i} = \frac{\vartheta_i N_Q h_{K_i} \lambda_K}{1 + \sum_J h_{J_i} \lambda_J} \quad (4.56)$$

Ao considerar $N_{K_i}/\vartheta_i N_Q$, representado por Y_{K_i} , como sendo a probabilidade da cavidade i ser ocupada pela molécula de K, os autores puderam reescrever a Equação 4.56 conforme a Equação 4.57.

$$Y_{K_i} = \frac{h_{K_i} \lambda_K}{1 + \sum_J h_{J_i} \lambda_J} \quad (4.57)$$

O potencial químico do solvente também fora derivado por Waals e Platteeuw (1959) a partir das Equações 4.54 e 4.55, sob condições constantes de T, V e λ_J , obtendo-se assim a Equação 4.58.

$$\frac{\mu_Q^H}{kT} = \frac{\mu_Q^\beta}{kT} - \sum_i \vartheta_i \ln \left(1 + \sum_J h_{J_i} \lambda_J\right) \quad (4.58)$$

Na qual μ_Q^H e μ_Q^β representam os potenciais químicos de Q referentes às suas estruturas cristalinas estáveis e intermediárias metaestáveis, respectivamente.

Considerando-se comportamento ideal relacionado ao vapor de soluto, os autores definiram a Equação 4.59.

$$\lambda_K = \frac{f_K}{kT\Phi_K(T)} \quad (4.59)$$

Na qual $\Phi_K(T)$ corresponde à função de partição da molécula gasosa de K e f_K à fugacidade de K.

Ao substituir a Equação 4.59 nas Equações 4.57 e 4.58, obtiveram as Equações 4.60 e 4.61, respectivamente.

$$Y_{k_i} = \frac{C_{K_i} f_K}{1 + \sum_J C_{J_i} f_J} \quad (4.60)$$

$$\mu_Q^H = \mu_Q^\beta + kT \sum_i \vartheta_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{k_i} \right) \quad (4.61)$$

Sendo C_{K_i} a constante de Langmuir definida conforme Equação 4.62.

$$C_{K_i} = \frac{1}{kT} \frac{h_{K_i}(T, V)}{\Phi_K(T)} \quad (4.62)$$

Deve-se agora realizar uma avaliação da função de partição h para uma descrição mais completa de C_{K_i} . Pode-se definir tal função de partição, segundo os autores, conforme Equação 4.63, sendo ela relacionada à função potencial $\omega(r)$.

$$h = \Phi(T) \int_0^R \exp \left[\frac{-\omega(r)}{kT} \right] 4\pi r^2 dr \quad (4.63)$$

Na qual $\omega(r)$ descreve a energia potencial do soluto a uma distância r do centro da cavidade e R à distância entre a molécula do soluto e a molécula de água, esta localizando-se na parede da cavidade.

Substituindo-se a Equação 4.63 na Equação 4.62, Waals e Platteeuw obtiveram a Equação 4.64, referente à constante de Langmuir para oclusão do soluto K na cavidade i (NATARAJAN; BISHNOI, 1995; WAALS; PLATTEEUW, 1959).

$$C_{K_i} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^R \exp \left[\frac{-\omega(r)}{kT} \right] r^2 dr \quad (4.64)$$

4.16.1 Avaliação da Função Potencial $\omega(r)$ e Determinação da Constante de Langmuir

A determinação de $\omega(r)$ para posterior obtenção de C_{K_i} não é trivial; o método mais amplamente utilizado para tal, também considerado por Waals e Platteeuw, corresponde ao método de Lennard-Jones 12/6 (SMITH; NESS; ABBOTT, 2007), que, em 1924, definiu a função potencial $\omega(r)$ conforme a Equação 4.65.

$$\omega(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4.65)$$

Na qual σ corresponde à distância entre as moléculas de soluto e água, mais comumente conhecida como diâmetro de colisão.

Em contrapartida, o potencial de Kihara pode ser determinado conforme a Equação 4.66 (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972).

$$\omega(r) = 2z\varepsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{R^{11}r} \left(\delta^{10} + \frac{a}{R} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R^5 r} \left(\delta^4 + \frac{a}{R} \delta^5 \right) \right] \quad (4.66)$$

Na qual a corresponde ao raio da molécula de soluto, z ao número de coordenação da mesma molécula, R ao raio da cavidade da estrutura, ε ao parâmetro energético que representa a atração máxima entre o soluto e a água e δ definido conforme Equação 4.67.

$$\delta^N = \frac{\left(1 - \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R} - \frac{a}{R} \right)^{-N}}{N} \quad (4.67)$$

Na qual N pode assumir os valores correspondentes a 4, 5, 10 ou 11.

O potencial de Kihara leva em consideração, principalmente, a não-esfericidade das moléculas (CAO et al., 2001; SLOAN; KOH, 2008). De fato, estudos realizados por McKoy e Sinanoglu e mais recentemente por Cao e colaboradores comprovaram que essa aproximação realizada por Lennard-Jones e Devonshire (LJD) apresenta significativa falta de precisão na avaliação da integral configuracional (CAO et al., 2001; NG; ROBINSON, 1976).

A determinação dos parâmetros da função potencial $\omega(r)$ é auxiliada por uma série de procedimentos experimentais (AVLONITIS, 1994; BABAKHANI et al., 2018; PARRISH; PRAUSNITZ, 1972). Parrish e Prausnitz determinaram os parâmetros a partir de experimentos relacionados à pressão de dissociação do hidrato, realizando uma regressão quadrática entre os valores calculados e experimentais do potencial químico da água entre as estruturas vazias e ocupadas do hidrato. Os parâmetros obtidos prediziam bem as condições de sistemas contendo solvente e apenas uma espécie de soluto; entretanto, em misturas contendo vários solutos, a predição superestimou valores de pressão de dissociação do hidrato (NG; ROBINSON, 1976; PARRISH; PRAUSNITZ, 1972).

Tee, Gotoh e Stewart (1966) calcularam os parâmetros de Kihara definindo três funções, cada uma delas relacionando cada parâmetro de Kihara à uma equação linear, cuja incógnita correspondera ao valor da viscosidade e/ou ao segundo Coeficiente do Virial. Os coeficientes angulares e lineares puderam, então, ser derivados a partir de regressão linear e, conseqüentemente, as respectivas funções contendo os parâmetros foram quantificadas.

Mais recentemente, Cao et al. (2001) propuseram uma nova função potencial denominada *ab initio* para sistemas contendo metano e água, obtendo assim melhores resultados em suas propriedades termodinâmicas; entretanto, este novo método de cálculo do potencial exige grande esforço computacional.

Vários novos estudos têm sido realizados visando a otimização dos parâmetros de Kihara e Lennard-Jones para uma grande variedade de componentes (BABAKHANI et al., 2018). Variações errôneas na determinação desses parâmetros predizem incorretamente a função potencial e, conseqüentemente, a constante de Langmuir e, assim, a variação do potencial químico entre as estruturas cristalina e metaestável do hidrato, afetando a habilidade de predição do equilíbrio na formação do hidrato.

Deve-se frisar que, além desse método teórico para o cálculo de $\omega(r)$ e posterior determinação de C_{K_i} , pode-se fazer uso de um método empírico proposto por Munck, Jorgensen e Rasmussen (1988) para determinação da constante de Langmuir sem a necessidade direta da utilização da função potencial. Alguns autores preferem este outro

método ao indagarem a acuracidade do método teórico e sua adequação físico-química aos modelos de hidratos gasosos (BARKAN, SHEININ, 1993).

De fato, o método empírico simplifica a Equação 4.64 e, conseqüentemente, o processo de obtenção do valor da constante de Langmuir, considerando-a dependente apenas da temperatura, apresentada conforme Equação 4.68 (MUNCK; JORGENSEN; RASMUSSEN, 1988).

$$C_{K_i} = \frac{A_{K_i}}{T} \exp\left(\frac{B_{K_i}}{T}\right) \quad (4.68)$$

Essa expressão é válida apenas se ε representar um potencial de poço quadrado (MUNCK; JORGENSEN; RASMUSSEN, 1988), visto que este potencial apresenta-se versátil e acurado para representação de vários componentes (SHELDON et al., 2006). Além disso, o modelo empírico limita a temperatura do sistema à faixa de 260,00 – 300,00 K. Asseguradas essas hipóteses, os desvios obtidos ao compararem-se os resultados das Equações 4.64 e 4.68 correspondem a, no máximo, 0,2 % (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972).

Essa aproximação não exclui a necessidade do ajuste de parâmetros. Entretanto, eles são reduzidos a apenas dois, e sua estimação é realizada utilizando-se ajuste de um grande número de dados experimentais para cada componente gasoso K possível de se localizar em cada estrutura i do hidrato (MUNCK; JORGENSEN; RASMUSSEN, 1988).

Du e Guo (1990) propuseram alterações na proposta de Munck, Jorgensen e Rasmussen para aprimorar as representações das interações entre compostos polares e apolares de sistemas; dentre esses compostos, incluem-se inibidores, como o metanol, nas condições de formação de hidratos. Essa alteração, dependente do ajuste de três parâmetros, é representada pela Equação 4.69.

$$C_{K_i} = \frac{A_{K_i}}{T} \exp\left(\frac{B_{K_i}}{T} + \frac{D_{K_i}}{T^2}\right) \quad (4.69)$$

Na qual A_{K_i} , B_{K_i} e D_{K_i} são as constantes específicas para cada gás K localizado na cavidade i da estrutura do hidrato.

4.16.2 Limitações na Modelagem de Waals e Platteeuw

As considerações realizadas por Waals e Platteeuw para modelagem da fase sólida, aqui referente à fase hidrato, limitam o modelo em determinadas circunstâncias. Além disso, deve-se frisar que, na época, estruturas do tipo H de hidratos ainda não haviam sido conceituadas, tendo sido identificados experimentalmente apenas em 1987 por Ripmeester e colaboradores. Com o passar dos anos, esses postulados têm sido modificados objetivando-se maior acuracidade e melhor ajuste do modelo aos dados experimentais (HENRIET; MIENERT, 1998; RIPMEESTER et al., 1987).

A primeira consideração, relacionada à utilização do potencial de Lennard-Jones e Devonshire e sua consequente imprecisão, fora extensivamente explanada.

A hipótese concernente à impossibilidade de uma cavidade não conter mais de uma molécula encapsulada de soluto fora questionada até mesmo por Waals e Platteeuw (1959). Tal consideração fora refutada após evidências experimentais demonstrarem condições opostas; a primeira delas remota a Kuhs et al. (1997), tendo esses pesquisadores verificado dupla ocupação de moléculas de nitrogênio nas cavidades grandes das estruturas do tipo II dos hidratos. Vários outros estudos posteriores também reportaram observações similares para diferentes solutos constituídos por pequenas moléculas (LOKSHIN et al., 2004; MANAKOV et al., 2009)

O pressuposto referente à contribuição do solvente (água) às variações de entalpia independentemente das moléculas hospedeiras também fora questionada pelos autores do modelo, visto que moléculas de soluto com considerável energia molecular eletrônica e vibracional que distorcessem a estrutura cristalina da água seriam invalidadas (WAALS; PLATTEEUW, 1959). Bertie e Jacobs, após experimentos com difratometria de raio-X e espectroscopia de infravermelho, evidenciaram distorção da cavidade de estruturas de cristais de hidratos contendo solutos de xenônio, óxido de etileno e ciclopropano. Ikeda e colaboradores, por sua vez, demonstraram experimentalmente tal fato em hidratos de dióxido de carbono (IKEDA et al., 2000); Ruiz e colaboradores determinaram, através de simulações, os parâmetros de distorção da estrutura do hidrato em sistemas também contendo dióxido de carbono (RUIZ et al., 2016).

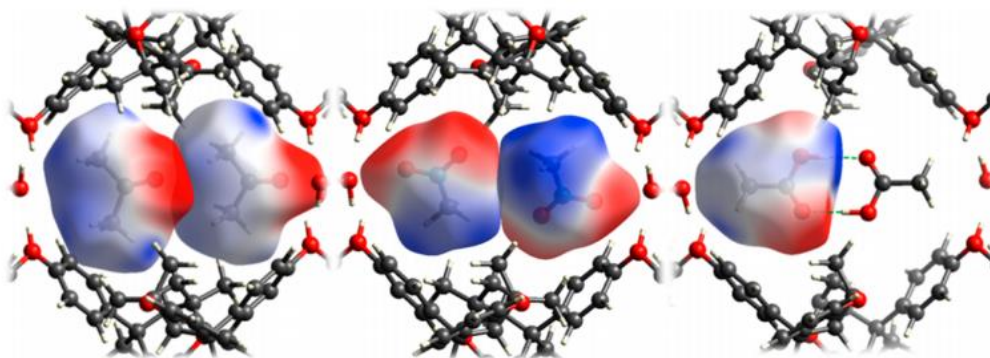
A consideração referente à negligência das interações entre as moléculas do soluto também foram indagadas por Waals e Platteeuw, tendo os autores citado as pesquisas de Evans e Richards, de 1954, cujas evidências referentes à contribuição dessas interações em

claratos, não necessariamente de hidratos, eram verídicas, mesmo que em pequeníssima escala (EVANS; RICHARDS, 1954; WAALS; PLATTEEUW, 1959).

Matsuo e Suga (1984) também discutiram a interação entre solutos em diferentes cavidades de claratos, concluindo que a orientação de uma molécula é influenciada pela média das orientações das moléculas vizinhas, de forma que o momento dipolar da cavidade é calculado somando-se todas as interações entre os pares vizinhos, nas quais até moléculas mais distantes contribuem minimamente nesta interação.

A Figura 4.7, conforme ilustrado por Eikeland, Spackman e Iversen (2016), representa a polarizabilidade das moléculas enclausuradas em claratos, dependente das interações intermoleculares entre os demais solutos de cavidades vizinhas, bem como consequente arranjo antiparalelo determinante de maior interação atrativa entre solutos.

Figura 4.7 – Deformação da nuvem eletrônica de solutos encapsulados em claratos



Fonte: Eikeland, Spackman e Iversen (2016)

A última consideração, baseada na hipótese de que as moléculas de soluto podem rotacionar no interior das cavidades, também fora questionada por Davidson, Ratcliffe e Ripmeester que, em 1984, enunciaram que a orientação e o movimento não-isotrópico de moléculas que distanciam-se da configuração esférica podem possivelmente acarretar em uma maior interação entre o soluto e as paredes da cavidade, alterando as propriedades mecânicas da mesma (DAVIDSON; RATCLIFFE; RIPMEESTER, 1984; JIA et al., 2017) .

5 FUNDAMENTOS DE OTIMIZAÇÃO

Na ciência e na engenharia, modelos físicos e químicos são propostos para melhorar a representação de um processo em estudo. Esses modelos são auxiliados por diversas equações, a exemplo das equações referentes à conservação de momento, massa e energia, equações de equilíbrio químico, térmico e mecânico entre as fases de um sistema, podendo algumas delas envolver alterações em várias direções e também ao longo do tempo. Quando sistemas muito complexos são considerados, a modelagem pode utilizar alguns recursos matemáticos para auxiliar na busca pela solução adequada dentro de um conjunto de soluções, respaldando-se nas respectivas expressões matemáticas aplicadas sob determinadas restrições (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001; FERRARIS; MANENTI, 2010).

Esse ferramental matemático consiste na otimização de processo, um importante mecanismo quantitativo para a tomada de decisões em diversas conjunturas, a exemplo de alterações nas regulamentações ambientais, variações nos custos energéticos, concorrência no mercado global e aumento na eficiência e lucratividade de processos industriais (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Um modelo típico de processo de otimização apresenta primordialmente uma função objetivo, correspondente à função de interesse que será maximizada ou minimizada dependendo das circunstâncias, podendo envolver finanças, tempo, distância, produção, problemas de engenharia, dentre várias outras questões. Essa função é, por sua vez, dependente das variáveis de decisão, que correspondem aos valores a serem alterados no processo para satisfazer adequadamente todas as condições, a exemplo de temperatura, pressão, frações molares, vazão, capital (HILLIER; LIEBERMAN, 1995).

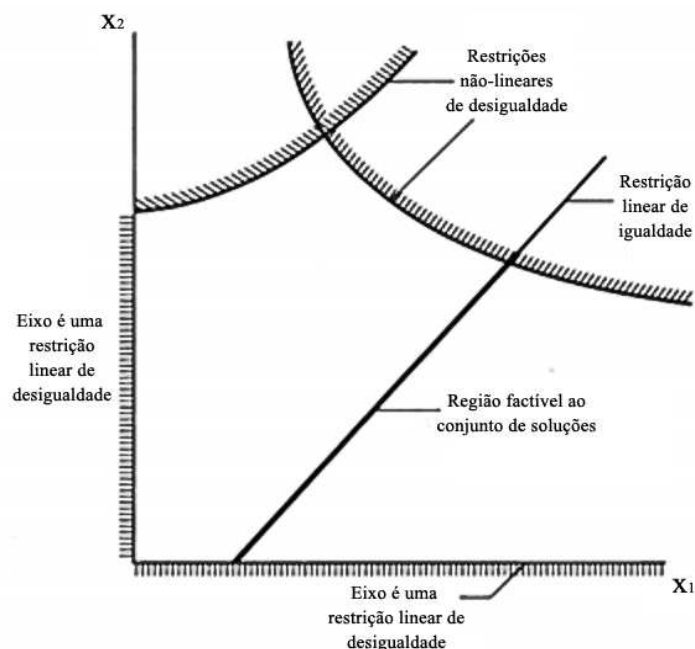
Os valores dessas variáveis, entretanto, devem ser limitados a partir da aplicação da função objetivo sob determinadas restrições, sendo elas equações e/ou inequações que podem incluir, como exemplos, limites técnicos de operação, restrições ambientais, balanços materiais e questões termodinâmicas (HILLIER; LIEBERMAN, 1995).

Os parâmetros, por sua vez, são valores fixados durante todo o processo de otimização que podem ser calculadas previamente, como propriedades físicas de sistemas e condições de operação (HILLIER; LIEBERMAN, 1995).

A solução viável de um problema de otimização corresponde ao conjunto de valores das variáveis que satisfazem todas as equações e inequações representadas pelas restrições iniciais. Para o caso esquemático ilustrado na Figura 5.1, considerando-se duas variáveis independentes x_1 e x_2 , o conjunto de soluções viáveis pode ser delimitado por duas

inequações lineares, duas inequações não-lineares e uma equação linear que delimitam o problema à uma região de soluções factíveis (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Figura 5.1 – Região factível de um problema de otimização



Fonte: Adaptado de Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001)

A relação entre o número de variáveis e o número de restrições define o grau de liberdade do problema. Para os casos nos quais há um maior número de variáveis, o problema é possível e indeterminado, e a função objetivo corresponde ao critério responsável pela redução do número de soluções a apenas uma. Em contrapartida, caso o número de restrições seja maior, é necessário reduzi-las para que as soluções possam satisfazer adequadamente às restrições. Para o caso de igualdade entre o número de variáveis e o número de restrições, o problema é possível e determinado e não há necessidade de utilização de métodos de otimização (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

5.1 PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR (PNL)

Sistemas não-lineares podem ser definidos como aqueles cujas alterações nas relações intrínsecas entre seus componentes não é proporcional às variações observadas como um todo. Considerando-se uma dependência temporal, esses sistemas podem produzir comportamentos divergentes e/ou fractais, ou seja, infinitamente detalhados e sem repetições (BOEING, 2016).

Na engenharia, os sistemas costumam ser fortemente não-lineares, a exemplo de problemas termodinâmicos relacionados à determinação de parâmetros da curva de equilíbrio, problemas cinéticos para determinação de parâmetros de taxas de reação, processos de separação, descrição de sistemas dinâmicos, dentre vários outros (BATES; WATTS, 1998).

Normalmente, problemas que descrevem sistemas não-lineares apresentam difícil solução analítica devido à dificuldade em se dividir o problema em suas partes constituintes para obtenção das soluções individuais. Portanto, o auxílio computacional consiste em um ferramental útil para o auxílio e suporte à resolução de problemas não-lineares (BOEING, 2016).

Para o caso dos processos de otimização, a função objetivo e as restrições impostas ao problema definem a linearidade do sistema. Caso sejam lineares, métodos de programação linear (LP) devem ser utilizados para a resolução do problema. Em contrapartida métodos de programação não-linear (NLP) devem ser utilizados para obtenção da solução (HALWAGI, 2006).

Matematicamente, um problema não-linear de otimização pode ser descrito conforme Equação 5.1, sendo aplicado sob restrições de acordo com as Equações 5.2 e 5.3.

$$f_0(x) = (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (5.1)$$

$$h_i(x) = b_i \quad i = (1, 2, \dots, m) \quad (5.2)$$

$$g_j(x) \leq c_j \text{ ou } g_j(x) \geq c_j \quad j = (1, 2, \dots, n) \quad (5.3)$$

Na qual $f_0(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ corresponde à função objetivo a ser maximizada ou minimizada, $h_i(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ e $g_j(x): \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ às equações e inequações, respectivamente, relacionadas às restrições do modelo, o vetor $x = (x_1, x_2, \dots, x_p)$ ao conjunto de variáveis de decisão do problema e b_i e c_j aos parâmetros calculados previamente (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

5.2 TÉCNICAS DE CONVERGÊNCIA

Os problemas típicos de otimização de problemas não-lineares podem ser subdivididos em várias categorias de acordo com sua estruturação, cada uma delas

apresentando uma técnica diferente para resolução e determinação das soluções ótimas. A mais simples delas corresponde aos modelos sem delimitações restritivas, modelos esses sem grandes aplicabilidades úteis. Como exemplo, pode-se citar a formulação de um problema orçamentário sem restrições de custo. Problemas mais complexos, entretanto, subdividem todo o escopo em subproblemas delimitados cada um por suas respectivas restrições, conforme já representado pelas Equações 5.1 a 5.3 (LUENBERGER, 2008).

O ferramental para resolução de cada problema consiste na projeção de algoritmos específicos que variam entre si substancialmente em sua motivação e aplicabilidade, tendo em comum, entretanto, a base dos algoritmos de descida iterativa (LUENBERGER, 2008).

Em suma, um algoritmo iterativo é iniciado ao especificar-se uma estimativa inicial x_1 . Se essa escolha arbitrária gera uma sequência de pontos que converge para uma solução, o algoritmo pode ser considerado convergente; entretanto, a grande maioria dos algoritmos para resolução de problemas não-lineares não apresenta essa propriedade, ocasionalmente gerando sequências que não convergem ou que convergem para pontos de ótimos locais que não são soluções otimizadas. Para esses casos, alguns métodos adicionais são necessários de modo a garantir a convergência global (LUENBERGER, 2008).

A sequência de pontos que convergem para a solução é precedida pela determinação de uma direção adequada S_i que deve apontar para a solução ótima; o movimento ao longo dessa direção é dado a partir de um comprimento de passo apropriado δ_i^* , de forma que a nova aproximação x_{i+1} é calculada conforme Equação 5.4. Caso x_{i+1} seja a melhor solução, o processo é interrompido; senão, todo o processo iterativo deve ser continuado considerando-se um novo $i = i + 1$ (RAO, 2009).

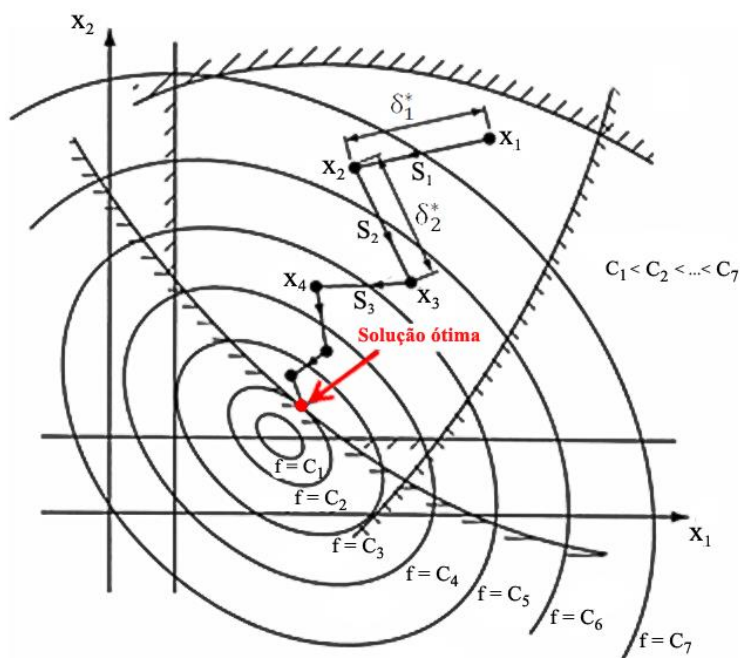
$$x_{i+1} = x_i + \delta_i^* S_i \quad (5.4)$$

O procedimento para um problema hipotético contendo duas variáveis de decisão é representado esquematicamente na Figura 5.2.

Considerando-se problemas sem delimitações restritivas, os algoritmos que realizam a busca pela solução sem utilização dos valores das derivadas parciais da função objetivo consistem nos métodos não-graduais. Esses métodos são adequados para problemas relativamente simples e que não envolvem um número muito grande de variáveis, sendo portanto menos eficientes que os métodos de descida iterativa. Esse outro método, também conhecido como método do gradiente, requer por sua vez, além do valor da função, as derivadas parciais da função objetivo (RAO, 2009). O Quadro 5.1 representa

esquemáticamente alguns dos principais algoritmos de otimização baseados nos métodos não-graduais e também nos métodos do gradiente.

Figura 5.2 – Processo de busca pela solução ótima



Fonte: Adaptado de Rao (2009)

Quadro 5.1 – Técnicas de otimização não-linear para problemas sem restrições

Métodos Não-Graduais	Métodos do Gradiente
Busca Randômica	Descida Iterativa
Grid	Fletcher-Reeves
Univariado	Newton
Powell	Marquardt
	Quase-Newton

Fonte: Adaptado de Rao (2009)

Pode-se também definir os algoritmos de problemas de otimização com restrições conforme a utilização das limitações do problema para obtenção da convergência. Caso a busca ocorra manipulando-se as restrições de maneira explícita, os métodos de convergência são denominados métodos diretos; caso contrário, os métodos são indiretos (RAO, 2009). O Quadro 5.2 representa alguns dos principais algoritmos para otimização dos problemas com delimitações restritivas baseados nos métodos diretos e indiretos.

Deve-se frisar que cada um dos algoritmos possui limitações intrínsecas a sua utilização, sendo necessário, portanto, um estudo prévio para definição do melhor método a ser implementado de acordo com as exigências do problema.

Quadro 5.2 – Técnicas de otimização não-linear para problemas com restrições

Métodos Diretos	Métodos Indiretos
Busca Randômica	Transformação de Variáveis
Busca Heurística	Função Pênalti Interior
Programação Linear Sequencial	Função Pênalti Exterior
Programação Quadrática Sequencial	Multiplicador de Lagrange Aumentado
Gradiente Reduzido Generalizado	
Zoutendijk	
Projeção do Gradiente de Rosen	

Fonte: Adaptado de Rao (2009)

5.3 CONVEXIDADE

Uma região de soluções factíveis pode ter variáveis que, apesar de se apresentarem como resultado do problema de otimização, não constituem as melhores soluções visto que podem indicar ótimos locais mas não globais, de forma que os conceitos relacionados à convexidade do modelo determinam a dependência da arbitrariedade da estimativa inicial com a desejável convergência da solução. Para um modelo convexo, o ótimo global é definido de forma relativamente fácil; em contrapartida, para um modelo não-convexo, representado esquematicamente pela Figura 5.3, a existência de vários ótimos locais pode dificultar a obtenção da solução (ROSSI; CARDOZO-FILHO; GUIRARDELLO, 2009) e, conseqüentemente, a resolução do problema. Embora a convexidade seja desejável, modelos reais costumam-se apresentar como modelos não-convexos ao longo da região factível.

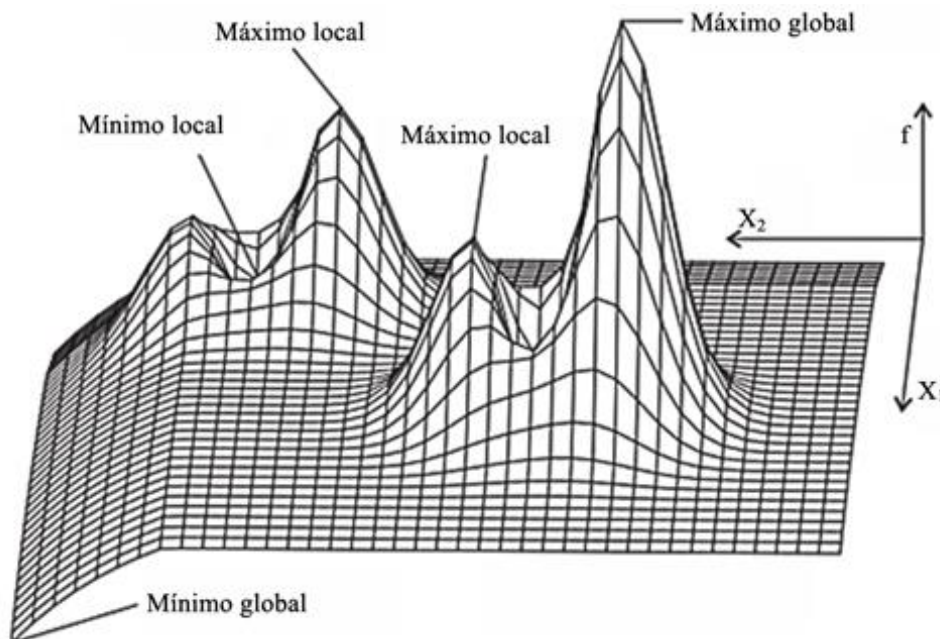
Segundo Rao (2009), considerando-se a definição da convexidade de uma função intrínseca a um problema de otimização, pode-se inicialmente determinar um conjunto convexo a partir da determinação de um ponto qualquer entre dois pontos distintos y e z , também contidos no conjunto convexo, conforme representado pela Equação 5.5.

$$x = \lambda y + (1 - \lambda)z, \quad 0 < \lambda < 1 \quad (5.5)$$

Garantida a convexidade do conjunto, a definição matemática que garante a natureza convexa de uma função corresponde àquela na qual, para dois pontos distintos y e z e para todo $0 < \lambda < 1$, é válida a Equação 5.6.

$$f[\lambda y + (1 - \lambda)z] < \lambda f(y) + (1 - \lambda)f(z) \quad (5.6)$$

Figura 5.3 – Função não-convexa bidimensional apresentando vários ótimos locais



Fonte: Adaptado de Weise (2009)

Ou seja, para qualquer ponto x no intervalo entre y e z , a função $f_1(x)$ obtida por interpolação linear entre y e z apresenta maiores valores do que a função $f(x)$, e os valores otimizados minimizam a função $f(x)$ de interesse.

Em contrapartida, uma função de natureza côncava pode ser definida matematicamente como sendo aquela na qual, para dois pontos distintos y e z e para todo $0 < \lambda < 1$, é válida a Equação 5.7.

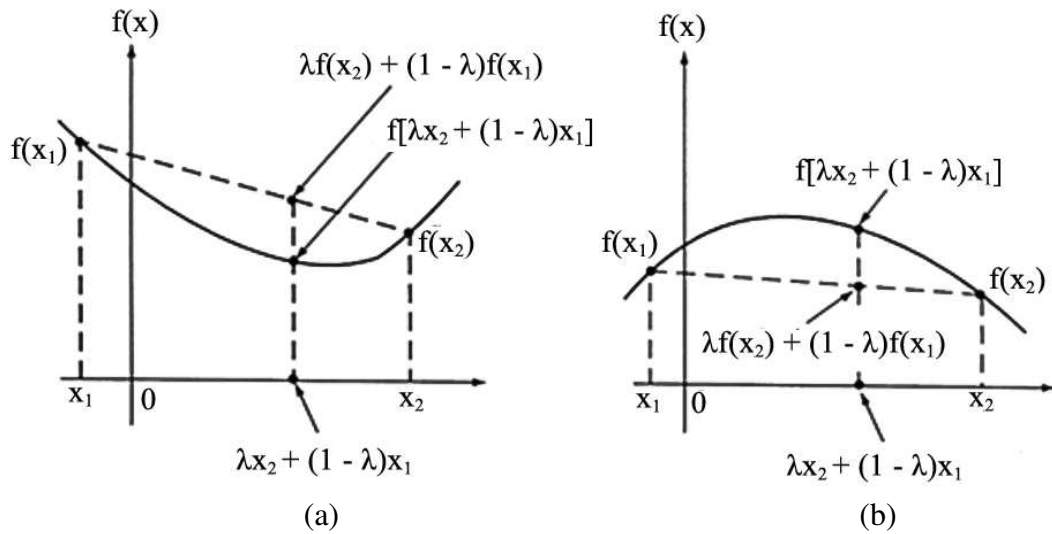
$$f[\lambda y + (1 - \lambda)z] > \lambda f(y) + (1 - \lambda)f(z) \quad (5.7)$$

Para este caso, considerando-se qualquer ponto x no intervalo entre y e z , a função $f_2(x)$ obtida por interpolação linear entre y e z apresenta menores valores do que a função $f(x)$, e os valores otimizados maximizam a função $f(x)$ de interesse.

A Figura 5.4 ilustra os conceitos de função côncava e convexa para funções unidimensionais, ou seja, funções que apresentam apenas uma variável de decisão, e a Figura 5.5, por sua vez, representa graficamente o conceito de funções côncavas e convexas contendo duas variáveis de decisão.

Figura 5.4 – Comportamento de uma função de uma variável de decisão

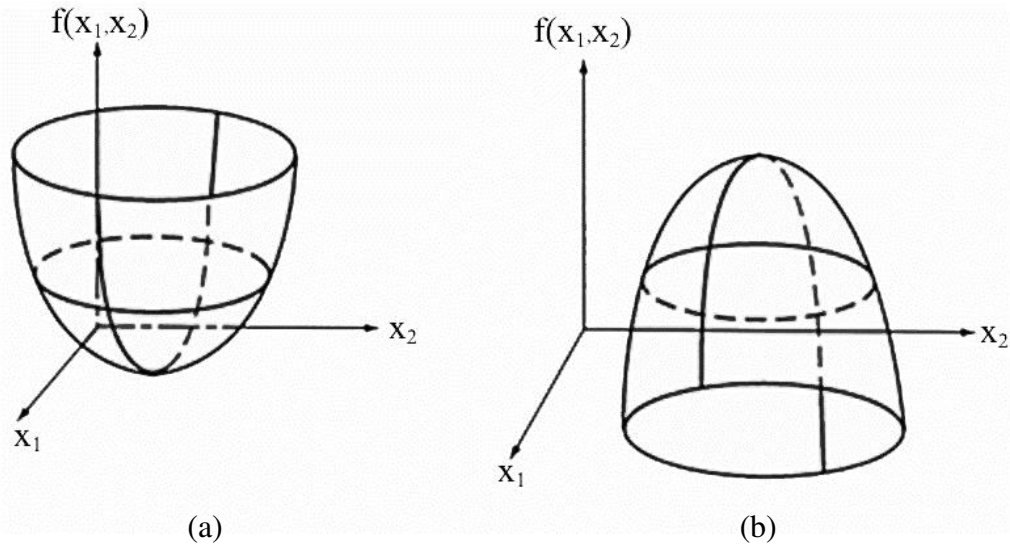
(a) Função convexa; (b) Função côncava



Fonte: Adaptado de Rao (2009)

Figura 5.5 – Comportamento de uma função de duas variáveis de decisão

(a) Função convexa; (b) Função côncava



Fonte: Adaptado de Rao (2009)

As definições de convexidade, entretanto, podem ser extensamente trabalhadas visto que sua análise decorre da aplicação das relações supracitadas a um conjunto ilimitado de pontos. Dessa forma, faz-se útil e necessária uma estratégia que analise um grande conjunto de pontos concomitantemente para posterior definição da convexidade. Assim sendo, caso esse mesmo conjunto de pontos satisfaça a Equação 5.8 e se a matriz simétrica

das segundas derivadas parciais de $f(x)$ for real e semidefinida positiva, o conjunto é então convexo (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

$$x^T H(x)x \leq 1 \quad (5.8)$$

Na qual $H(x)$ corresponde à matriz Hessiana e x ao vetor contendo o conjunto de valores das variáveis de decisão.

O Quadro 5.3, por sua vez, apresenta sucintamente a relação entre os critérios de convexidade e concavidade da função $f(x)$ e a matriz Hessiana $H(x)$. Para uma função multivariável, é viável analisar também a natureza da convexidade examinando-se os autovalores de $H(x)$. Para o caso da Hessiana ser definida positiva e seus autovalores forem maiores que 0, a função $f(x)$ apresenta-se estritamente convexa; caso contrário, $f(x)$ é estritamente côncava. Além disso, caso a matriz das segundas derivadas parciais de $f(x)$ apresentar-se como semidefinida positiva e seus autovalores forem maiores ou iguais a 0, a função $f(x)$ é apenas convexa; de outro modo, a natureza de $f(x)$ será apenas côncava. Casos diferentes podem indeterminar a natureza da função, designando até mesmo pontos de sela (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Quadro 5.3 – Relação entre a natureza da concavidade de uma função, a matriz Hessiana e seus autovalores

$f(x)$	$H(x)$	Autovalores
Estritamente Convexa	Definida positiva	> 0
Estritamente Côncava	Definida negativa	< 0
Convexa	Semidefinida positiva	≥ 0
Côncava	Semidefinida negativa	≤ 0

Fonte: Adaptado de Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001)

5.4 GAMS - *GENERAL ALGEBRAIC MODELING SYSTEM*

O período que remete à década de 1950 evidenciara um progresso substancial em todos os âmbitos devido ao desenvolvimento de algoritmos robustos para resolução de problemas de alta complexidade. Frente às dificuldades inerentes às técnicas de programação, três décadas mais tarde, o *software* GAMS fora desenvolvido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington para simplificar a interface de programação ao fornecer uma linguagem de alto nível para representação dos modelos,

simplificando-a como um todo e também permitindo que possíveis alterações subsequentes no projeto fossem facilitadas (ROSENTHAL, 2012).

Essa simplificação na interface de programação permitiu que o usuário se concentrasse apenas no modelo, expresso independentemente do algoritmo de resolução que, concomitantemente ao cálculo do tempo consumido no processo, ficara sob responsabilidade do sistema computacional. Além disso, a especificação dos dados do modelo pode ser realizada de forma mais elementar, concisa e algébrica (ROSENTHAL, 2012).

Para tal, o *design* do GAMS mesclou conceitos de bancos de dados e programação matemática, apresentando os algoritmos sem que eles alterassem a representação do modelo do usuário. Além disso, permitiu também a implementação de novos métodos de acordo com as necessidades vigentes (ROSENTHAL, 2012).

Todos esses aspectos permitiram que esse ferramental computacional se apresentasse capaz de solucionar problemas complexos de programação linear (PL), programação não-linear (PNL), programação inteira e inteira mista (PIM), programação inteira mista não-linear (PIMNL) e mista complementar (PMC) (ROSENTHAL, 2012).

A versão 23.9.5 do *software* GAMS apresenta vários pacotes, comumente conhecidos como *solvers*, em seu banco de dados para resolução de problemas de diversas naturezas, cada um deles utilizando um algoritmo adequado para convergência do problema atendendo às suas exigências intrínsecas (ROSENTHAL, 2012). A maioria desses pacotes presentes nessa versão é representada no Quadro 5.4, bem como os respectivos problemas nos quais esses *solvers* podem ser aplicados.

Um dos pacotes mais robustos para a resolução de problemas de programação não-linear corresponde ao CONOPT. Este *solver* fora proposto em 1985 por Drud para adaptar o algoritmo do Gradiente Reduzido Generalizado, tornando-o mais eficiente em problemas de otimização de grande escala, isto é, problemas que apresentam uma quantidade muito grande de restrições e variáveis, podendo chegar aos milhares (DRUD, 1985; GAMS DEVELOPMENT CORPORATION, 2012).

A robustez do pacote tem permitido que vários autores empreguem o algoritmo do Gradiente Reduzido Generalizado por meio do *solver* CONOPT para resolução de problemas não-lineares de equilíbrio químico (CABALLERO; GUIRARDELLO, 2013; FREITAS; GUIRARDELLO, 2015; MORES; SCENNA; MUSSATI, 2011; PACHECO; GUIRARDELLO, 2017; ROSSI et al., 2011; VOLL et al., 2011); esses fatores influenciaram na decisão para utilização deste mesmo pacote como principal algoritmo para solução dos problemas de otimização do presente trabalho.

Quadro 5.4 – *Solvers* disponíveis na versão 23.9.5 do *software* GAMS

Solver	PL	PIM	PNL	PMC	PIMNL
AlphaECP					x
BARON	x	x	x		x
CONOPT	x		x		
CPLEX 12	x	x			
DECIS	x				
DICOPT					x
GUROBI	x	x			
GUSS	x	x	x	x	x
KESTREL	x	x	x	x	x
KNITRO	x		x		x
LGO	x		x		
LINDOGlobal	x	x	x		x
MINOS	x		x		
MOSEK	x	x	x		
MSNLP			x		
OQNLP			x		x
SCIP		x	x		x
SNOPT	x		x		
XA	x	x			
XPRESS	x	x			

Fonte: Adaptado de GAMS Development Corporation (2012) e GAMS [201-]

5.5 MÉTODO DO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO (GRG)

A metodologia numérica do Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) foi proposta na década de 1960 por Abadie e Carpentier, consistindo em um procedimento iterativo de busca da melhor solução para problemas não-lineares dentro de uma região factível limitada sob determinadas condições restritivas (ABADIE; CARPENTIER, 1968; LUENBERGER, 2008).

Desde então, o algoritmo tem sido modificado por vários pesquisadores (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001), a exemplo das adaptações realizadas por Drud (1985) e também por Lasdon, Fox e Ratner (1974), visando melhorias na robustez e confiabilidade em relação ao método inicial e a possibilidade da implementação em diversos *softwares*, como o GAMS e o Microsoft Excel.

Previamente, o procedimento numérico reduz o problema restritivo $f(x)$ a um problema irrestrito $F(x)$, sendo esse procedimento realizado a partir da manipulação explícita das variáveis presentes nas restrições. No caso das restrições de igualdade, correlacionam-se

as variáveis entre si e/ou também entre os parâmetros, com substituição da relação obtida na função $f(x)$; em contrapartida, para as restrições de desigualdade, introduzem-se variáveis de folga e/ou excesso de forma a converter essas restrições naquelas de igualdade, normalizando-as adequadamente e permitindo assim a correlação entre as variáveis e a substituição da relação entre elas na função de interesse (LUENBERGER, 2008).

Reduzida a função, o algoritmo inicia a otimização com base na técnica de descida iterativa. Segundo Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001) e Luenberger (2008), para o ponto x_i , no qual i corresponde à iteração do vetor x , deve-se calcular o gradiente de $F(x)$ conforme Equação 5.9, objetivando-se obter as coordenadas que indicam a direção e sentido que proporcionam maior incremento na função $F(x)$.

$$F(x) = \nabla F(x_i) \quad (5.9)$$

Para um problema de minimização, a direção S_i é então calculada pelo gradiente negativo da função, conforme Equação 5.10.

$$S_i = -\nabla F(x_i) \quad (5.10)$$

Essa direção deve apontar para a solução ótima, e o movimento ao longo dessa direção é dado a partir de um comprimento de passo δ_i^* , determinado através da minimização de $F(x_i + \delta_i^* S_i)$.

A nova aproximação x_{i+1} é então calculada conforme Equação 5.11.

$$x_{i+1} = x_i + \delta_i^* S_i \quad \delta_i^* \geq 0 \quad (5.11)$$

Deve-se frisar que o critério de parada corresponde à proximidade entre as soluções x_i e x_{i+1} em relação à tolerância predeterminada. Satisfeita essa condição, o processo é interrompido e x_i é então determinada como solução factível do problema.

O algoritmo, entretanto, não garante a obtenção de uma solução ótima global; portanto, deve-se atentar às estimativas iniciais de forma que a solução obtida corresponda àquela factível ao problema. À parte, o algoritmo ainda se apresenta mais robusto em comparação aos demais métodos de programação, exprimindo confiabilidade e rapidez na convergência de modelos com alto grau de não-linearidade (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001; LUENBERGER, 2008).

6 METODOLOGIA

Neste capítulo desenvolver-se-ão, dentre todo o escopo de equações e métodos apresentados ao longo da Revisão Bibliográfica, o ferramental matemático e computacional específicos para representação satisfatória do equilíbrio termodinâmico entre todas as fases do sistema utilizando-se a metodologia da isofugacidade e também da minimização da Energia de Gibbs, bem como eventuais parâmetros e limites permissíveis para determinados cálculos.

6.1 AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS DE ESTUDO

O primeiro procedimento metodológico consistira na determinação dos sistemas de estudo, para uma avaliação prévia dos componentes contemplados e permitindo, assim, uma predileção satisfatória de modelos termodinâmicos que pudessem descrever adequadamente o comportamento de todas as fases do sistema.

Para tal, priorizaram-se os hidrocarbonetos metano, etano, propano e iso-butano, componentes de interesse da indústria de gás natural, sendo o primeiro deles potencial fonte de energia proveniente das reservas naturais de hidratos; além disso, estudou-se dióxido de carbono, substancialmente problemático ao efeito estufa, e o inibidor metanol para a prevenção da formação de hidratos em processos, objetivando-se a plena continuidade da exploração e prospecção de óleo e gás. Em todos os casos, considerou-se primordialmente água, contemplando assim a formação de hidratos sob condições adequadas de temperatura e pressão.

Neste trabalho, estruturas do tipo H não foram averiguadas, visto que são mais específicas e não muito comuns, e a grande maioria das moléculas que formam essa estrutura não é verificada em análises de gás natural.

Todos esses componentes constituíram diferentes sistemas de estudo. Para a determinação do equilíbrio termodinâmico utilizando-se o critério da isofugacidade, consideraram-se os sistemas binários metano + água, etano + água, propano + água, iso-butano + água e dióxido de carbono + água.

Contemplaram-se também os sistemas ternários metano + etano + água e metano + dióxido de carbono + água. Para o sistema sob influência do inibidor metanol, considerou-se aquele constituído por metano + água.

Para o cálculo do equilíbrio de fases do sistema utilizando-se a metodologia referente à minimização da Energia de Gibbs, foram contemplados os sistemas binários metano + água, etano + água, propano + água e dióxido de carbono + água.

Assumiu-se previamente aos cálculos a estabilização de hidratos de estruturas do tipo I para todos os sistemas citados, com exceção dos sistemas propano + água e iso-butano + água, na qual considerou-se formação de hidratos do tipo II.

6.2 EQUACIONAMENTO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Conforme mencionado, se não há força motriz para a transferência de massa de qualquer i -componente entre as k -fases, transferência de energia e nem mesmo de momento entre as k -fases, pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio e os resultados genéricos representados pelas Equações 6.1, 6.2 e 6.3 que denotam respectivamente estes equilíbrios químico, térmico e mecânico podem ser derivados a partir das equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(k)} \quad i = 1, \dots, NC \quad (6.1)$$

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(k)} \quad (6.2)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(k)} \quad (6.3)$$

A condição de equilíbrio químico pode também ser devidamente representada em termos da fugacidade para o mesmo sistema conforme Equação 6.4, derivada da Equação 4.30.

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(k)} \quad i = 1, \dots, NC \quad (6.4)$$

No presente trabalho, priorizou-se o estudo da região do diagrama de fases com coexistência de uma fase vapor (V) rica em hidrocarbonetos e/ou componentes não-aquosos responsáveis pela estabilização da estrutura cristalina do hidrato, uma fase líquida (L) rica em água, e uma fase sólida representada pelas estruturas cristalinas estáveis (α) do hidrato.

Casos mais específicos, nos quais pode-se também verificar coexistência de consideráveis quantidades de hidrocarboneto e/ou solução não-aquosa na fase líquida, além de gelo no sistema, foram abordados em menor escala.

6.3 DETERMINAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESTADO

Apesar de equações muito complexas apresentarem predições robustas do comportamento PVT de sistemas, a exemplo da equação SAFT e suas extensões e equações cúbicas de ordem superior, alguns desses resultados ainda demonstram pequenas melhorias quando comparados àqueles obtidos por equações menos complexas (GHODERAO; DALVI; NARAYAN, 2019a). À parte casos muito específicos, a simplicidade das equações cúbicas de dois parâmetros e seus resultados satisfatórios tem apresentado-as como opção preferida e suficiente para a predição do equilíbrio de fases de diversos sistemas em amplas faixas de temperatura e pressão (GHANBARI; AHMADI; LASHANIZADEGAN, 2017).

Dentre as equações cúbicas de estado, a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) corresponde a uma das melhores para predição do comportamento PVT de uma grande variedade de sistemas, principalmente àqueles contendo componentes apolares, como hidrocarbonetos leves e médios (GHANBARI; AHMADI; LASHANIZADEGAN, 2017; KISS; FERREIRA, 2017), fato que tem permitido sua extensa utilização e popularidade conforme reportado na literatura (BOGATU et al., 2016; NAZARI; ASADI; ZENDEHBOUDI, 2019; RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013; SIMA; SECUIANO; FERROIU, 2018).

Todos esses fatores permitiram que a metodologia para descrição do comportamento das fases líquidas e vapor dos sistemas abordados neste trabalho fosse baseada na equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong, representada na forma explícita em P pela Equação 6.5.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (6.5)$$

Essa equação fora proposta por Soave em 1972 com o objetivo de contabilizar a geometria e polaridade molecular ao modificar o termo atrativo da equação RK para um mais fortemente dependente da temperatura e também ao incorporar a este termo uma dependência

do fator acêntrico (ASHOUR et al., 2011; KISS; FERREIRA, 2017). O termo atrativo pode então ser calculado conforme Equação 6.6.

$$a_i = a_c \alpha(T) \quad (6.6)$$

Os termos b e a_c são calculados a partir da avaliação da isoterma crítica, cuja inflexão no ponto crítico representado esquematicamente na Figura 4.6 permite definir as Equações 6.7 e 6.8

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c, P=P_c} = 0 \quad (6.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c, P=P_c} = 0 \quad (6.8)$$

Desenvolvendo-se e combinando-se as Equações utilizando-se algebrismo matemático adequado, pode-se determinar os parâmetros a_c e b_i conforme representado respectivamente pelas Equações 6.9 e 6.10, em termos da temperatura e pressão críticas.

$$a_c = \frac{0,42747 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (6.9)$$

$$b_i = \frac{0,08664 R T_c}{P_c} \quad (6.10)$$

O termo $\alpha(T)$, que insere a maior dependência da temperatura e do fator acêntrico, é definido conforme Equação 6.11.

$$\alpha(T) = \left(1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}\right)\right)^2 \quad (6.11)$$

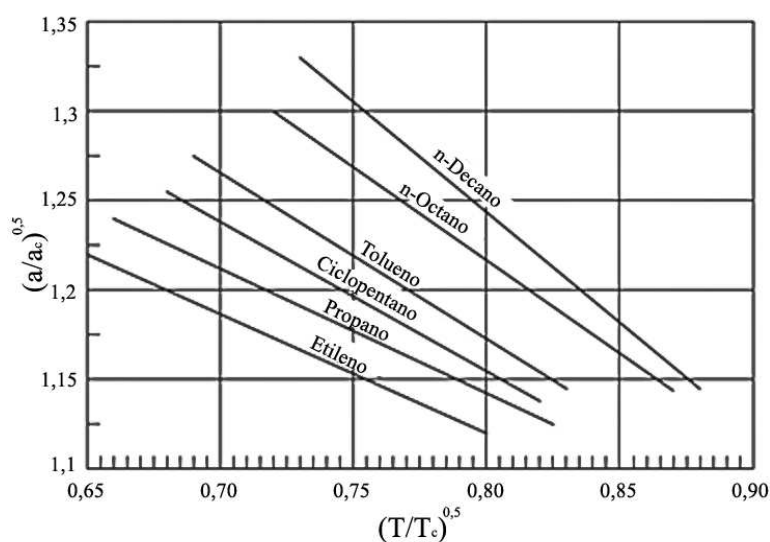
Na qual o termo m é calculado em função do fator acêntrico conforme Equação 6.12.

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (6.12)$$

A combinação entre as Equações 6.6 e 6.11 estabelece uma relação linear entre os termos representados pela Equação 6.13, proporcionalidade esta que concorda com as observações realizadas por Soave e representadas adequadamente pela Figura 6.1.

$$\sqrt{\frac{a(T)}{a_c}} \propto \sqrt{\frac{T}{T_c}} \quad (6.13)$$

Figura 6.1 – Relação entre $(a/a_c)^{0,5}$ e $(T/T_c)^{0,5}$



Fonte: Adaptado de Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)

As propriedades críticas de cada componente do presente trabalho, bem como os fatores acêntricos e a respectiva bibliografia consultada, são apresentadas nas Tabela AN.1 a AN.4 do Anexo A.

6.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES

A aplicação da equação de estado descrita a sistemas multicomponentes deve proceder ao emprego de regras de misturas adequadas para determinação dos parâmetros, representando a mistura como um pseudocomponente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão do sistema.

Assim sendo, utilizaram-se no presente trabalho as regras de mistura clássicas propostas por van der Waals. A escolha baseara-se em sua simplicidade, boa adequação ao comportamento de sistemas contendo hidrocarbonetos de fluidos de reservatórios conforme reportado na literatura e grande popularidade, sendo a regra mais amplamente utilizada em processos simulativos profissionais (STAUDT; SOARES, 2012).

Nessa metodologia, os termos a_m e b_m são definidos para a mistura conforme representado pelas Equações 6.14 e 6.15, respectivamente.

$$a_m = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (6.14)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{NC} z_i b_i \quad (6.15)$$

Nas quais z_i e z_j correspondem às frações molares dos componentes i e j , respectivamente, a_i e a_j aos parâmetros atrativos referentes às moléculas dos componentes i e j , respectivamente, b_i ao parâmetro repulsivo determinado pelo co-volume do componente i , NC ao número de componentes presentes no sistema, a_m e b_m aos parâmetros atrativos e repulsivos da mistura, respectivamente, e k_{ij} ao parâmetro de interação binária, cujos valores utilizados no presente trabalho são reportados na Tabela AN.5, constatada no Anexo B.

Para que as correlações generalizadas das misturas sejam devidamente aplicadas, relacionaram-se as propriedades críticas dos componentes puros às propriedades pseudocríticas das misturas utilizando-se a metodologia de Kay, sendo ela simples e suficiente para os trabalhos de Engenharia no que tange o fornecimento de boas previsões na estimativa das pressões, temperaturas, fatores de compressibilidade e volumes pseudocríticos; essas propriedades são representadas respectivamente pelas Equações 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19 a partir da Equação base 4.50.

$$P_{pc} = \sum_{i=1}^{NC} z_i P_{ci} \quad (6.16)$$

$$T_{pc} = \sum_{i=1}^{NC} z_i T_{ci} \quad (6.17)$$

$$Z_{pc} = \sum_{i=1}^{NC} z_i Z_{ci} \quad (6.18)$$

$$V_{pc} = \sum_{i=1}^{NC} z_i V_{ci} \quad (6.19)$$

6.5 RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA SRK

A equação de estado representada pela Equação 6.5 é cúbica no volume, podendo também ser representada em termos do fator de compressibilidade Z e dos coeficientes adimensionais A e B após algebrismo matemático adequado, resultando na Equação 6.20.

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (6.20)$$

O fator de compressibilidade e os coeficientes A e B são definidos conforme Equações 6.21, 6.22 e 6.23, respectivamente.

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (6.21)$$

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (6.22)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (6.23)$$

A Equação 6.20 pode ser convenientemente simplificada conforme representado pela Equação 6.24 em função dos coeficientes a_3 , a_2 , a_1 e a_0 .

$$a_3 Z^3 + a_2 Z^2 + a_1 Z + a_0 = 0 \quad (6.24)$$

A metodologia proposta para resolução da Equação 6.24 correspondera ao método analítico de Cardano-Tartaglia. Em suma, esse método realiza mudanças de variáveis de Z para x a partir da relação representada pela Equação 6.25, para eliminar o termo Z^2 .

$$Z \equiv x - \frac{a_2}{3} \quad (6.25)$$

Manipulações algébricas sucedentes permitem a obtenção da Equação 6.26.

$$x^3 + 3 \frac{3a_1 - a_2^2}{9} x - 2 \frac{9a_1a_2 - 27a_0 - 2a_2^3}{54} = 0 \quad (6.26)$$

Pode-se então definir as constantes Q e r , conforme Equações 6.27 e 6.28, respectivamente.

$$Q = \frac{3a_1 - a_2^2}{9} \quad (6.27)$$

$$r = \frac{9a_1a_2 - 27a_0 - 2a_2^3}{54} \quad (6.28)$$

Várias outras manipulações algébricas correlacionam as constantes Q e r ao longo do processo analítico, podendo-se assim definir o determinante D para $f(x)$ conforme Equação 6.29 que explicita essa relação e permite a distinção das raízes da cúbica a serem obtidas. Caso o determinante seja negativo, todas as raízes a serem calculadas serão reais e diferentes entre si. Ao contrário, caso o valor seja positivo, uma raiz a ser calculada será real e as demais serão complexas conjugadas. A circunstância na qual o determinante equivale a zero não fora tratado no presente trabalho, visto que corresponde a um caso único dentre toda a infinidade de valores possíveis calculados para o determinante, permitindo a simplificação da metodologia.

$$D = Q^3 + r^2 \quad (6.29)$$

Para o primeiro caso no qual $D < 0$, define-se a constante auxiliar θ conforme Equação 6.30.

$$\theta \equiv \cos^{-1}\left(\frac{r}{\sqrt{-Q^3}}\right) \quad (6.30)$$

Assim, as soluções da cúbica para $f(Z)$ podem ser descritas conforme Equações 6.31, 6.32 e 6.33.

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \quad (6.31)$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \quad (6.32)$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \quad (6.33)$$

Em contrapartida, para o segundo caso no qual $D > 0$, definem-se as constantes auxiliares T e S , conforme Equações 6.34 e 6.35, respectivamente.

$$T = \sqrt[3]{R - \sqrt{D}} \quad (6.34)$$

$$S = \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \quad (6.35)$$

Essas constantes permitem a obtenção das raízes da cúbica conforme Equações 6.36, 6.37 e 6.38.

$$Z_1 = -\frac{a_2}{3} + (S + T) \quad (6.36)$$

$$Z_2 = -\frac{a_2}{3} - \frac{(S + T)}{2} + \frac{\sqrt{3}(S - T)}{2}i \quad (6.37)$$

$$Z_3 = -\frac{a_2}{3} - \frac{(S + T)}{2} - \frac{\sqrt{3}(S - T)}{2}i \quad (6.38)$$

A obtenção das raízes não é trivial, visto que surge a necessidade da manipulação algébrica e computacional de valores pertencentes ao conjunto complexo. Outrossim, o tópico apresentado é de suma importância visto que as raízes obtidas caracterizam as regiões no diagrama de fases, bem como permitem o cálculo de propriedades termodinâmicas, a exemplo do coeficiente de fugacidade.

6.6 MODELAGEM TERMODINÂMICA DAS FASES LÍQUIDA E VAPOR

Os coeficientes de fugacidade do componente i na mistura contida nas fases líquida e vapor podem ser calculados conforme Equações 6.39 e 6.40, respectivamente, baseadas na Equação 4.32. Para tal, considerou-se a utilização da abordagem phi-phi, apropriada para representação do comportamento e da não-idealidade do equilíbrio de fases de sistemas sob altas pressões.

$$\ln \hat{\phi}_i^L = \frac{1}{RT} \left[\int_{V^L}^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z^L \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (6.39)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{1}{RT} \left[\int_{V^V}^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z^V \quad i = 1, 2, \dots, NC \quad (6.40)$$

Nas quais Z^L e Z^V correspondem ao fator de compressibilidade da mistura para as fases líquida e vapor, respectivamente; o menor valor real de Z anteriormente calculado indica o fator de compressibilidade do líquido e o maior deles o fator de compressibilidade do vapor; acima do ponto pseudocrítico da mistura, a única raiz real positiva representa o fator de compressibilidade do fluido supercrítico.

Para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong utilizada no presente trabalho, as Equações 6.39 e 6.40 derivam, após algebrismo matemático adequado, as Equações 6.41 e 6.42, respectivamente e, ainda sob a ótica da abordagem phi-phi, para o cálculo da fugacidade do componente i nas fases líquida e vapor da mistura, pode-se devidamente representá-lo conforme Equações 6.43 e 6.44, respectivamente.

$$\ln \hat{\phi}_i^L = -\ln(Z^L - B^L) + \frac{b_i}{b_m^L} (Z^L - 1) - \frac{A^L}{B^L} \left[\frac{1}{a_m^L} \left(2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N z_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right) - \frac{b_i}{b_m^L} \right] \ln \left(1 + \frac{B^L}{Z^L} \right) \quad (6.41)$$

$$\ln \hat{\phi}_i^V = -\ln(Z^V - B^V) + \frac{b_i}{b_m^V} (Z^V - 1) - \frac{A^V}{B^V} \left[\frac{1}{a_m^V} \left(2\sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N z_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right) - \frac{b_i}{b_m^V} \right] \ln \left(1 + \frac{B^V}{Z^V} \right) \quad (6.42)$$

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L P \quad (6.43)$$

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad (6.44)$$

6.7 MODELAGEM TERMODINÂMICA DA FASE SÓLIDA (HIDRATO)

A metodologia proposta para modelagem da fase sólida (hidrato) utilizando-se o critério da isofugacidade baseara-se no modelo desenvolvido por Waals e Platteeuw (1959).

O início da modelagem desenvolve-se a partir da Equação 4.61, podendo ser expressa adequadamente a partir de uma abordagem mais ampla e prática correspondente a 1 mol de moléculas e considerando-se a água (w) como o solvente Q responsável pela formação estrutural do hidrato; tal abordagem é devidamente representada pela Equação 6.45.

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_m \vartheta_m \ln \left(1 - \sum_i Y_{i_m} \right) \quad (6.45)$$

Na qual μ_w^H e μ_w^β representam os potenciais químicos da água referentes às suas estruturas cristalinas estáveis e intermediárias metaestáveis, respectivamente, ϑ_m ao número de cavidades do tipo m por molécula de água, e Y_{i_m} a probabilidade da molécula hóspede i ocupar a cavidade do tipo m, sendo este último termo calculado conforme Equação 6.46.

$$Y_{i_m} = \frac{C_{i_m} \hat{f}_i}{1 + \sum_{j=1}^{NC} C_{j_m} \hat{f}_j} \quad i = 1, \dots, NC - 1 \quad (6.46)$$

Os valores de ϑ_m podem ser obtidos a partir de dados reportados na literatura; para o presente trabalho, os valores utilizados são descritos na Tabela AN.6, constatada no Anexo C.

Para a determinação da constante de Langmuir, o método empírico proposto Munck, Jorgensen e Rasmussen (1988) foi utilizado. Essa metodologia simplifica os cálculos visto que não exige a utilização direta da função potencial $\omega(r)$ e, assegurada a faixa de temperatura 260,00 – 300,00 K, reproduz praticamente os mesmos resultados daqueles obtidos ao utilizar-se o método teórico para cálculo (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972); além disso, reduz a quantidade de parâmetros ajustáveis a apenas dois.

Essa relação para o cálculo da constante de Langmuir para um componente i em uma cavidade do tipo m que resulta em boa adequação físico-química aos modelos de hidratos gasosos é novamente representada conforme Equação 6.47.

$$C_{i_m} = \frac{A_{i_m}}{T} \exp\left(\frac{B_{i_m}}{T}\right) \quad (6.47)$$

Na qual A_{i_m} e B_{i_m} correspondem aos parâmetros da equação, cujos valores utilizados no presente trabalho são devidamente representados nas Tabelas AN.7 a AN.9, constatadas no Anexo D.

Deve-se frisar que não há concordância na literatura em relação aos valores desses parâmetros A_{i_m} e B_{i_m} , em alguns casos diferindo entre si por um fator de 10^7 (considerando-se como exemplo os valores reportados por Pedersen, Christensen e Shaikh (2014) e Parrish e Prausnitz (1972) para o parâmetro A_{CO_2s}). Assim sendo, determinadas constantes foram otimizadas pelo próprio autor para as três diferentes regiões trifásicas abrangentes do sistema (abaixo do ponto Q1, entre os pontos Q1 e Q2 e acima do ponto Q2) para melhorar o ajuste PVT aos dados experimentais reportados na literatura sem que houvesse comprometimento significativo do valor obtido para a constante de Langmuir.

Não é incomum a averiguação na literatura do ajuste de parâmetros de forma a otimizar a concordância dos valores simulados/calculados com valores experimentais. Considerando-se sistemas de estudo contendo hidratos, pode-se verificar o ajuste de todos os

parâmetros de Kihara individualmente para cada componente sob investigação por Holder e Hand (1982), Subramanian et al. (2001) e também por Seo, Lee e Yoon (2001); Du e Guo (1990), por sua vez, determinaram os parâmetros de interação binária entre componentes polares e apolares e também entre componentes apenas polares a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor sob diferentes faixas de temperatura.

O equilíbrio químico da água no sistema, desenvolvido a partir da generalização demonstrada pela Equação 6.1, pode então ser representado pela Equação 6.48 igualando-se os potenciais químicos dessa mesma substância na fase líquida (Equação 6.43) e na estrutura cristalina estável do hidrato (Equação 6.45).

$$\mu_w^{L0} + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_w^L}{f_w^0} \right) = \mu_w^\beta + RT \sum_m \vartheta_m \ln \left(1 - \sum_i Y_{im} \right) \quad (6.48)$$

Algebrismos matemáticos adequados permitem a obtenção da Equação 6.49.

$$\mu_w^\beta - \mu_w^{L0} = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_w^L}{f_w^0} \right) - RT \sum_m \vartheta_m \ln \left(1 - \sum_i Y_{im} \right) \quad (6.49)$$

Os termos μ_w^β e μ_w^{L0} podem ser desenvolvidos com base na termodinâmica clássica. A integração da Equação 4.24 a partir do estado de referência conveniente resulta, para a água nas fases intermediárias metaestáveis e em seu estado de agregação puro, nas Equações 6.50 e 6.51, respectivamente.

$$\int_{T_0, P_0}^{T, P} d\mu_w^\beta = - \int_{T_0}^T S_w^\beta dT + \int_{P_0}^P V_w^\beta dP \quad (6.50)$$

$$\int_{T_0, P_0}^{T, P} d\mu_w^{L0} = - \int_{T_0}^T S_w^0 dT + \int_{P_0}^P V_w^0 dP \quad (6.51)$$

Esse estado de referência corresponde àquele no qual a temperatura T_0 e a pressão P_0 equivalem respectivamente a 273,15 K e 0 bar (justificada devido ao seu pequeno valor quando comparado à pressão P) (MUNCK; JORGENSEN; RASMUSSEN, 1988).

Dividindo-se todos os termos das Equações 6.50 e 6.51 por RT e subtraindo-se a segunda da primeira, pode-se obter a Equação 6.52.

$$\int_{T_0, P_0}^{T, P} \frac{d\mu_w^\beta}{RT} - \int_{T_0, P_0}^{T, P} \frac{d\mu_w^{L0}}{RT} = - \int_{T_0}^T \frac{(S_w^\beta - S_w^0)}{RT} dT + \int_{P_0}^P \frac{(V_w^\beta - V_w^0)}{RT} dP \quad (6.52)$$

A Equação 6.52 pode ser reescrita na Equação 6.53, resolvendo-se a integral da diferencial exata do potencial químico da água nos estados intermediários metaestáveis e no estado de agregação puro.

$$\frac{\mu_w^\beta(T, P) - \mu_w^{L0}(T, P)}{RT} = \frac{\mu_w^\beta(T_0, P_0) - \mu_w^{L0}(T_0, P_0)}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{(S_w^\beta - S_w^0)}{RT} dT + \int_{P_0}^P \frac{(V_w^\beta - V_w^0)}{RT} dP \quad (6.53)$$

O numerador do primeiro termo à direita da igualdade da Equação 6.53 pode ser descrito conforme Equação 6.54. Essa expressão representa a diferença entre os potenciais químicos da água nas fases intermediárias metaestáveis e em sua condição de agregação pura, ambos sob o estado de referência (MUNCK; JORGENSEN; RASMUSSEN, 1988).

$$\Delta\mu_0 = \mu_w^\beta(T_0, P_0) - \mu_w^{L0}(T_0, P_0) \quad (6.54)$$

Conforme pode-se observar, há dois estados de referência distintos na Equação 6.53 para os termos referentes ao potencial químico da água. Esse fato é reiterado na Figura 6.2.

Em contrapartida, o numerador do último termo à direita da igualdade da Equação 6.53 pode ser descrito conforme Equação 6.55. Essa expressão representa a diferença entre os volumes molares da água nas fases intermediárias metaestáveis e em sua condição de agregação pura sob o estado de referência T_0 e P_0 .

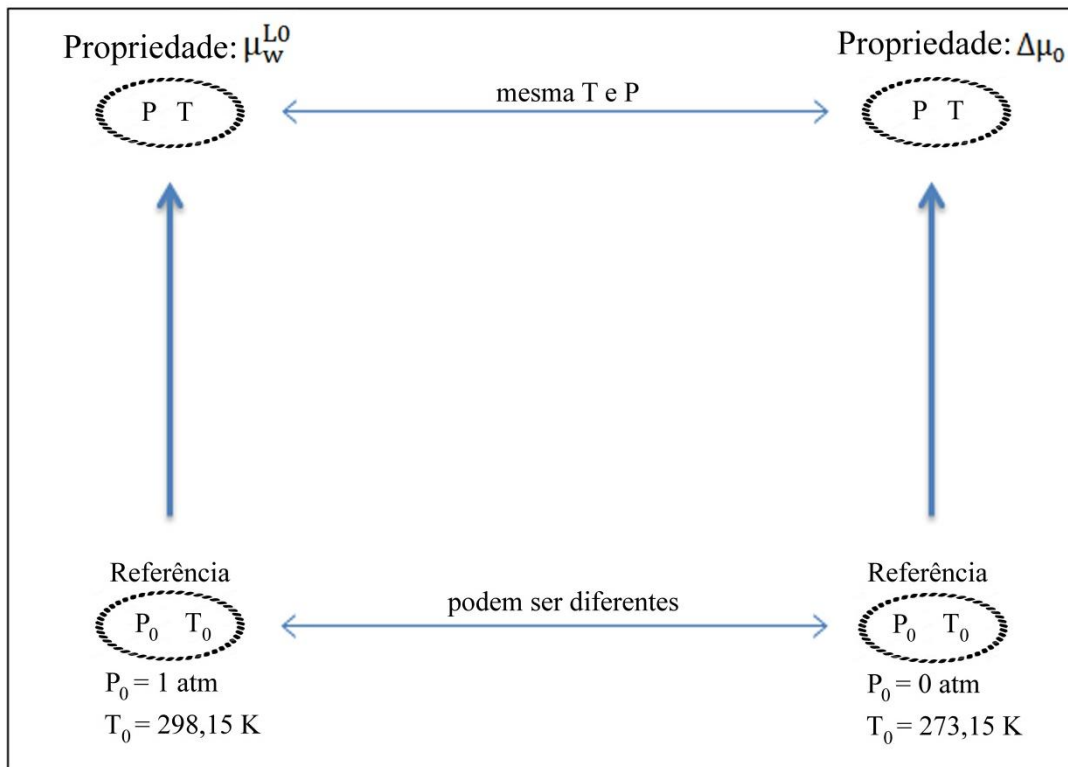
$$\Delta V_0 = V_w^\beta - V_w^0 \quad (6.55)$$

Considerando-se um processo reversível em sistemas fechados e adequados balanços de energia desenvolvidos anteriormente, pode-se relacionar as Equações 4.11 e 4.17,

obtendo-se a relação expressa pela Equação 6.56 referente à variação de entropia da água entre as fases intermediárias metaestáveis e em sua condição de agregação pura.

$$dS_w = S_w^\beta - S_w^0 = \frac{dH_w}{T} \quad (6.56)$$

Figura 6.2 - Variação dos potenciais químicos sob diferentes estados de referência



Fonte: Próprio Autor (2019)

A variação de entalpia da água entre as fases intermediárias metaestáveis e em sua condição de agregação pura pode ser desenvolvida com base no valor dessa função de estado nas condições mensuráveis de referência, valor correspondente a ΔH_0 , e também considerando-se variações médias de capacidade calorífica Δc_p nessas mesmas condições para simplificações de cálculos sem perdas de generalidades. As relações foram anteriormente representadas pela Equação 4.16. Substituindo-se essa Equação na Equação 6.56, pode-se obter a relação expressa pela Equação 6.57.

$$S_w^\beta - S_w^0 = \frac{\Delta H_0 + \Delta c_p(T - T_0)}{T} \quad (6.57)$$

Os termos $\Delta\mu_0$, ΔV_0 , ΔH_0 e Δc_p são determinados a partir de estudos cristalográficos e o valor das variações das respectivas propriedades utilizadas no presente trabalho a partir do estado de agregação da água pura como gelo ou líquido até as estruturas I e II possíveis de serem formadas pelo sistema, ainda correspondentes a uma fase intermediária metaestável, são representados na Tabela AN.10, constatada no Anexo E.

As grandezas representadas por ΔV_0 e ΔH_0 são independentes da pressão, visto que o efeito dela sobre as fases condensadas pode ser considerado insignificante. Em contrapartida, a dependência com a temperatura deve ser ponderada. Para o termo que representa a variação na entalpia molar, tal dependência é relacionada no valor de Δc_p ; para o termo PV/T representado pelo último termo à direita da igualdade da Equação 6.53, o efeito da temperatura pode ser contabilizado introduzindo-se um termo referente à temperatura média \bar{T} , apropriadamente representada conforme Equação 6.58 (MUNCK; JORGENSEN; RASMUSSEN, 1988).

$$\bar{T} = \frac{T + T_0}{2} \quad (6.58)$$

A substituição das Equações 6.54, 6.55, 6.57 e 6.58 na Equação 6.53 e realizando-se as considerações referentes à dependência dos termos à pressão, pode-se obter a Equação 6.59.

$$\frac{\mu_w^\beta(T, P) - \mu_w^{L0}(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0 + \Delta c_p(T - T_0)}{RT^2} dT + \frac{P\Delta V_0}{R\bar{T}} \quad (6.59)$$

A substituição da Equação 6.59 na Equação 6.49 permite a obtenção da Equação 6.60.

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0 + \Delta c_p(T - T_0)}{RT^2} dT + \frac{P\Delta V_0}{R\bar{T}} = \ln\left(\frac{\hat{f}_w^L}{f_w^0}\right) - \sum_m \vartheta_m \ln\left(1 - \sum_i Y_{i_m}\right) \quad (6.60)$$

Considerando-se apenas dois tipos de cavidades por molécula de água que variam de $m = 1$ até NCAV, e i componentes que irão estabilizar a estrutura do hidrato que variam, por sua vez, de $i = 1$ a NC - 1, pode-se resolver adequadamente a Equação 6.60 para a

propriedade de interesse \hat{f}_w^L conforme algebrismos matemáticos representados pela Equação 6.61 e pela Equação 6.62.

$$\ln\left(\frac{\hat{f}_w^L}{f_w^0}\right) = \sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln\left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} Y_{i_m}\right) + \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0 + \Delta c_P(T - T_0)}{RT^2} dT + \frac{P\Delta V_0}{R\bar{T}} \quad (6.61)$$

$$\hat{f}_w^L = f_w^0 \exp \left[\begin{array}{l} \sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln\left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} Y_{i_m}\right) + \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} \\ - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_0 + \Delta c_P(T - T_0)}{RT^2} dT + \frac{P\Delta V_0}{R\bar{T}} \end{array} \right] \quad (6.62)$$

A resolução da integral na Equação 6.62 determina a Equação 6.63.

$$\hat{f}_w^L = f_w^0 \exp \left[\begin{array}{l} \sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln\left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} Y_{i_m}\right) + \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \\ - \frac{\Delta c_P}{R} \left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{T_0}{T} - 1\right] + \frac{P\Delta V_0}{R\bar{T}} \end{array} \right] \quad (6.63)$$

Nas condições de equilíbrio químico representadas pela Equação 6.4, pode-se considerar equivalentes as fugacidades da água na mistura na fase líquida \hat{f}_w^L e na estrutura cristalina estável do hidrato \hat{f}_w^H ; assim sendo, a Equação 6.63 pode ser reescrita conforme Equação 6.64 em função da propriedade \hat{f}_w^H .

$$\hat{f}_w^H = f_w^0 \exp \left[\begin{array}{l} \sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln\left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} Y_{i_m}\right) + \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \\ - \frac{\Delta c_P}{R} \left[\ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{T_0}{T} - 1\right] + \frac{P\Delta V_0}{R\bar{T}} \end{array} \right] \quad (6.64)$$

6.8 MODELAGEM NUMÉRICA

Previamente à modelagem numérica, determinou-se o número de variáveis independentes especificadas arbitrariamente no sistema multifásico em equilíbrio respeitando a regra das fases de Gibbs para sistemas não-reativos conforme especificado pela Equação

4.18, para estabelecimento de seu estado intensivo. Para o trabalho em questão, essas variáveis independentes, convenientemente denominadas parâmetros, corresponderam à temperatura do sistema e, para os casos nos quais verificou-se um número superior a 2 componentes, especificou-se também a(s) fração(ões) molar(es) do(s) determinado(s) componente(s) na fase líquida ou vapor. Para um inibidor ou água, presentes em maior quantidade na fase líquida, especificaram-se suas frações molares nessa respectiva fase; em contrapartida, para hidrocarbonetos e dióxido de carbono, foram especificadas frações molares na fase vapor, visto que esses componentes estão majoritariamente presentes nessa fase.

O procedimento numérico para determinação das condições de isofugacidade dos i-componentes entre todas as k-fases do sistema não é trivial. Conforme representado pela Equação 6.64, o termo referente à pressão e à temperatura não são diretamente explicitados. Assim sendo, é necessária a utilização de um procedimento numérico iterativo para resolução dessa mesma equação.

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de otimização correspondente ao Gradiente Reduzido Generalizado para convergência do problema não-linear, cujo algoritmo se encontra presente no banco de dados do Microsoft Excel versão 2010.

Para o caso em questão, definiu-se a função objetivo $F_0(P)$ dependente de uma única variável de decisão correspondente à pressão, conforme representado pela Equação 6.65.

$$F_0(P) = f_w^0 \exp \left[\sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} Y_{i_m} \right) + \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] - \hat{f}_w^H \quad (6.65)$$

$$\left[-\frac{\Delta c_p}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] + \frac{P\Delta V_0}{RT} \right]$$

Todos os demais valores da Equação 6.65 determinam os parâmetros fixados durante todo o processo de otimização, dentre eles a condição restritiva e a temperatura.

A única restrição imposta ao modelo é representada na Equação 6.66, restrição que limita o infinito conjunto de soluções viáveis à região de solução factível correspondente a $F_0(P) = 0$, na qual P corresponde à raiz real da função.

$$f_w^0 \exp \left[\sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} Y_{i_m} \right) + \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\Delta c_P}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] + \frac{P\Delta V_0}{RT} \right] - \hat{f}_w^H = 0 \quad (6.66)$$

Definiu-se um grau de precisão equivalente a 10^{-11} relacionado à proximidade aceitável do valor da função iterativamente calculado ao valor de referência imposto pela condição restritiva, além de um limite de 200 iterações e tempo máximo computacional para cálculo equivalente a 100 segundos.

Caso os limites de iterações e tempo computacional para cálculo fossem ultrapassados, os cálculos seriam interrompidos e uma nova estimativa inicial para a variável de decisão deveria ser formulada para evitar que o método entrasse em *looping* ou que apresentasse resultados divergentes.

Satisfeitos o grau de precisão dentro dos limites aceitáveis e tempos máximos de iteração, a restrição pode ser considerada adequadamente contemplada e, conseqüentemente, a função objetivo $F_0(P)$ otimizada com base no valor ótimo da variável P .

Subseqüentemente, realizou-se um incremento na temperatura, reiniciando-se toda a metodologia numérica para cálculo da nova variável de decisão referente à pressão. Dessa forma, pode-se rastrear toda a faixa de temperatura de interesse com os correspondentes valores da pressão que designam a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema investigado.

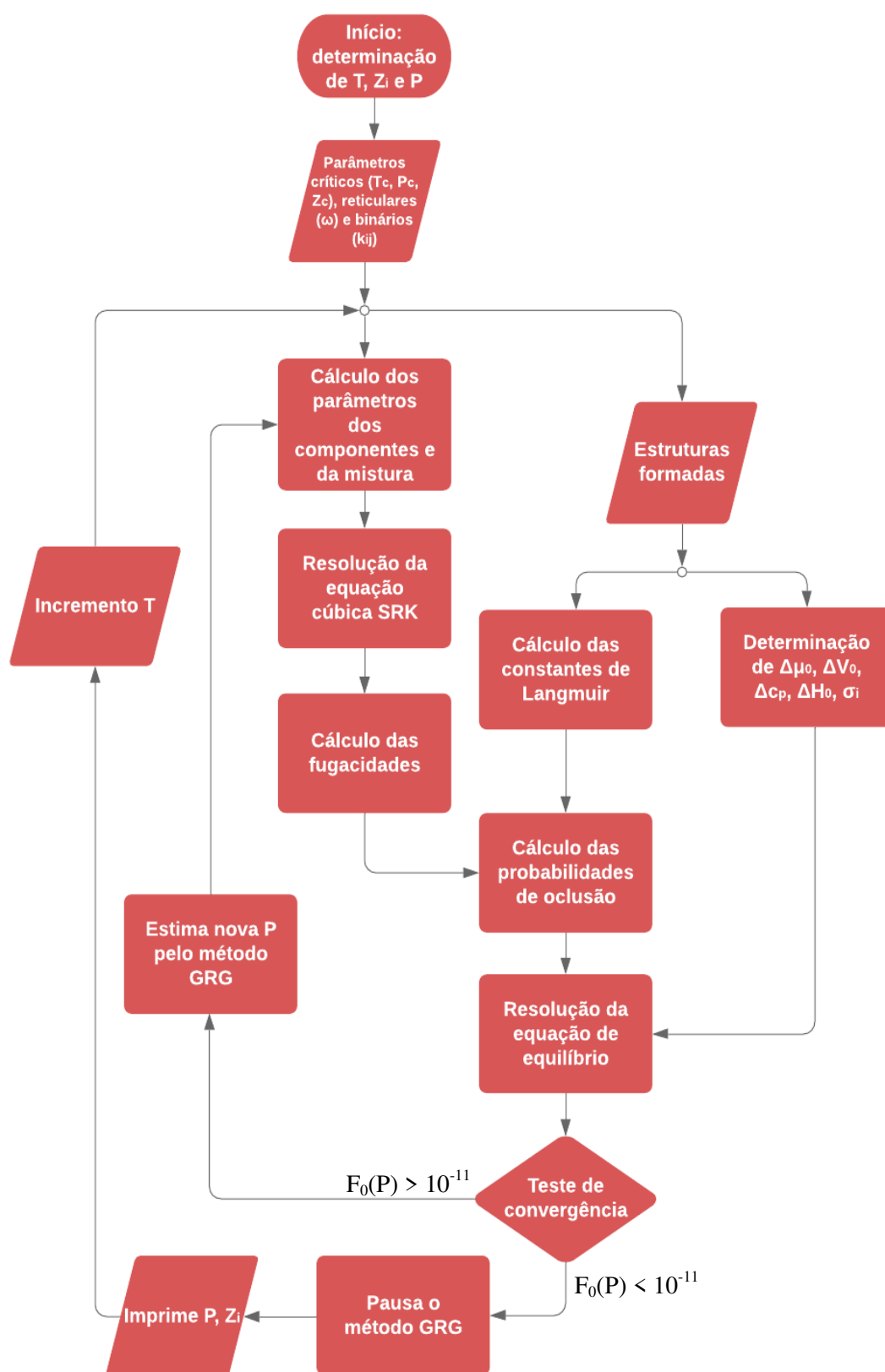
Deve-se frisar que, ao alterar o valor da pressão, todas as demais metodologias para o cálculo da equação de estado cúbica e para a modelagem termodinâmica das fases líquida, vapor e sólida (hidrato), bem como cálculos secundários, devem ser recalculadas.

A Figura 6.3 apresenta um diagrama de blocos esquemático contendo a seqüência de dados e cálculos necessários para determinação das condições de equilíbrio termodinâmico de sistemas contendo hidratos.

6.9 ABORDAGEM UTILIZANDO MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

A metodologia alternativa/complementar sugerida para modelagem do equilíbrio de fases de sistemas contendo hidratos propõe simplificar o procedimento de cálculo como um todo utilizando-se a minimização da Energia de Gibbs.

Figura 6.3 – Fluxograma de solução da modelagem matemática para predição do equilíbrio termodinâmico de sistemas contendo hidratos



Fonte: Próprio Autor (2019)

Considerando-se a possibilidade de formação ou não das fases gás ou vapor (V), líquida (L) e cristalina estável referente ao hidrato sólido (H), pode-se representar adequadamente a Equação 6.67 referente à Energia de Gibbs com base na Equação 4.37.

$$G = \sum_{i=1}^{NC} (n_i^V \mu_i^V + n_i^L \mu_i^L + n_i^H \mu_i^H) \quad (6.67)$$

Na qual n_i^k corresponde à quantidade de uma espécie química em mols do componente i na fase k e μ_i^k ao potencial químico do componente i na fase k .

Nesse sistema multicomponente, o termo $n_i^H \mu_i^H$ deve incluir todos os tipos de cavidades possíveis de serem ocluídas; assim sendo, pode-se desenvolver $n_i^H \mu_i^H$ em termos da Equação 6.68.

$$n_i^H \mu_i^H = n_i^{H,s} \mu_i^{H,s} + n_i^{H,l} \mu_i^{H,l} \quad (6.68)$$

Na qual s corresponde ao índice para cavidades pequenas e l ao índice para cavidades grandes.

A fase cristalina estável na Equação 6.67 pode ser expressa em termos do potencial químico dos i -componentes leves e também da água, permitindo assim a representação da Equação 6.69, somando-se todas as NCAV possibilidades dos m tipos de cavidades a serem ocluídas pelos componentes não-aquosos conforme representado pela Equação 6.68.

$$G = \sum_{i=1}^{NC} (n_i^V \mu_i^V + n_i^L \mu_i^L) + \sum_{i=1}^{NC-1} \sum_{m=1}^{NCAV} (n_i^{H,m} \mu_i^{H,m}) + (n_w^H \mu_w^H) \quad (6.69)$$

6.9.1 Modelagem Termodinâmica das Fases Líquida e Vapor

Faz-se necessária, no momento, uma avaliação de todos os termos correspondentes aos potenciais químicos dos componentes em cada uma das fases envolvidas. Para as fases líquida e vapor, considerando-se todos os NC componentes presentes no sistema, tem-se a formulação matemática metodológica.

A substituição da Equação 4.29, referente à formulação da expressão para a fugacidade, na Equação 4.28, referente por sua vez à variação do potencial químico do componente i em um sistema a partir de um estado de referência conveniente até o potencial químico nas condições T e P do sistema, permite a descrição das Equações 6.70 e 6.71 para o mesmo componente nos estados líquido e vapor, respectivamente.

$$\mu_i^L - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{x_i \hat{\phi}_i^L P}{P_0} \right) \quad (6.70)$$

$$\mu_i^V - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{y_i \hat{\phi}_i^V P}{P_0} \right) \quad (6.71)$$

Nas quais as frações molares do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente formuladas como x_i e y_i , podem ser definidas em função do número de mols, conforme representadas pelas Equações 6.72 e 6.73.

$$x_i = \frac{n_i^L}{\sum_{i=1}^{NC} n_i^L} \quad (6.72)$$

$$y_i = \frac{n_i^V}{\sum_{i=1}^{NC} n_i^V} \quad (6.73)$$

Nessas equações, n_i^L e n_i^V correspondem ao número de mols do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente, e NC ao número total de componentes no sistema.

6.9.2 Modelagem Termodinâmica dos Componentes Não-Aquosos na Fase Sólida

O cálculo dos potenciais químicos das moléculas hóspedes na estrutura cristalina do hidrato baseia em uma generalização do trabalho de Michelsen (1991). Assim sendo, considerando-se i componentes leves, pode-se descrever adequadamente a Equação 6.74.

$$\mu_i^{H,m} = \mu_i^0 + \Delta G_i^{m^0} + RT \ln \left(\frac{\theta_i^{H,m}}{1 - \sum_{i=1}^{NC-1} \theta_i^{H,m}} \right) \quad (6.74)$$

Na qual $\mu_i^{H,m}$ corresponde ao potencial químico do componente i ocluído na cavidade do tipo m na estrutura cristalina estável, $\Delta G_i^{m^0}$ à variação da Energia de Gibbs padrão do processo de oclusão do componente i na cavidade do tipo m a partir do estado de referência, μ_i^0 ao potencial químico do componente i no estado de referência e $\theta_i^{H,m}$ à fração de ocupação das cavidades do tipo m pelo componente i , equivalente ao termo probabilístico Y_{i_m} .

A consideração do modelo de Langmuir para oclusão do gás permite a descrição do termo $\Delta G_i^{m^0}$ conforme representado pela Equação 6.75.

$$\Delta G_i^{m^0} = -RT \left[\ln \left(\frac{A_{i_m}}{T} \right) + \frac{B_{i_m}}{T} \right] \quad (6.75)$$

Na qual A_{i_m} e B_{i_m} correspondem aos parâmetros da equação, cujos valores utilizados no presente trabalho foram devidamente representados nas Tabelas AN.7 a AN.9, constatadas no Anexo D

6.9.3 Modelagem Termodinâmica da Água na Fase Sólida (Hidrato)

Conforme citado, a modelagem matemática de Waals e Platteeuw (1959) permite uma completa descrição do solvente responsável pela formação estrutural do hidrato. A Equação 6.45, derivada de todas as considerações do modelo, descreve o potencial químico da água na estrutura cristalina do hidrato.

6.9.4 Potenciais Químicos Padrão e da Estrutura Vazia do Hidrato

Os valores dos potenciais químicos dos componentes no estado padrão, equivalente ao estado de agregação puro desse componente a 298,15 K e 1,013 bar, foram consultados na literatura e os respectivos valores reportados na Tabela AN.11, disponível no Anexo F.

Entretanto, o valor do potencial químico da água na estrutura vazia do hidrato (estrutura intermediária metaestável), deve ser calculado com base no desenvolvimento da Equação 6.59.

A resolução da integral na Equação 6.59 resulta na Equação 6.76.

$$\frac{\mu_w^\beta(T, P) - \mu_w^0(T, P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{\Delta c_P}{R} \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] + \frac{P\Delta V_0}{RT} \quad (6.76)$$

A manipulação da Equação 6.76 em termos do potencial químico da água na estrutura intermediária metaestável do hidrato, em conjunto com algumas simplificações, resulta na Equação 6.77.

$$\mu_w^\beta = \mu_w^{L0} + \Delta\mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right) + \Delta H_0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - T\Delta c_P \left[\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T} - 1 \right] + \frac{PT\Delta V_0}{RT} \quad (6.77)$$

Conforme reportado pela Equação 6.77, o valor obtido corresponde a um parâmetro, visto que é função apenas de vários outros parâmetros.

6.9.5 Modelagem Numérica

Previamente à modelagem, para simplificações dos cálculos numéricos, pode-se representar, conforme demonstrado pela Equação 6.78, o termo probabilístico Y_{im} em termos da fração de ocupação das cavidades do tipo m pelo componente i , θ_i^m .

$$\theta_i^{H,m} = \frac{n_i^{H,m}}{\vartheta_m n_w^H} \quad i = 1, \dots, NC - 1 \quad (6.78)$$

Na qual ϑ_m corresponde ao número de cavidades do tipo m por molécula de água para uma dada estrutura de hidrato.

A devida substituição das Equações 6.45, 6.70, 6.71 e 6.74 na Equação 6.69 permite a determinação da Equação 6.79.

$$\begin{aligned} G(T, P, n_i^k) &= \sum_{i=1}^{NC} n_i^V \left[\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{y_i \hat{\phi}_i^V P}{P_0} \right) \right] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^L \left[\mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{x_i \hat{\phi}_i^L P}{P_0} \right) \right] \\ &+ \sum_{i=1}^{NC-1} \sum_{m=1}^{NCAV} n_i^{H,m} \left[\mu_i^0 + \Delta G_i^{m0} + RT \ln \left(\frac{\theta_i^{H,m}}{1 - \sum_{i=1}^{NC-1} \theta_i^{H,m}} \right) \right] \\ &+ n_w^H \left[\mu_w^\beta + RT \sum_{m=1}^{NCAV} \vartheta_m \ln \left(1 - \sum_{i=1}^{NC-1} \theta_i^{H,m} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.79)$$

Conforme descrito, na condição de equilíbrio, o potencial termodinâmico referente à Energia de Gibbs é mínimo e, portanto, a Equação 6.79 pode ser descrita como a função objetivo não-linear do problema, dependente de $NC \cdot NK$ variáveis referentes aos números de componentes distribuídos em todas as k -fases. Além disso, as condições restritivas do problema expressam o balanço material dos i -componentes não-aquosos em todas as fases, o balanço material da água também em todas as fases e a não-negatividade de mols de qualquer componente em qualquer fase, descritas respectivamente pelas Equações 6.80, 6.81 e 6.82.

$$n_i^V + n_i^L + n_i^{H,s} + n_i^{H,l} = n_i^T \quad i = 1, \dots, NC - 1 \quad (6.80)$$

$$n_w^V + n_w^L + n_w^H = n_w^T \quad (6.81)$$

$$n_i^k \geq 0 \quad (6.82)$$

Nas quais o índice T referencia a totalidade do número de mols no sistema do componente em questão.

No presente trabalho, utilizou-se a técnica de otimização correspondente ao Gradiente Reduzido Generalizado para convergência do problema não-linear, cujo algoritmo se encontra presente no banco de dados da versão 23.9.5 do *software* GAMS. O pacote que apresenta o algoritmo em questão corresponde ao CONOPT, robusto para o problema não-linear proposto sob quantidades consideráveis de restrições e variáveis.

Subsequentemente à resolução do problema não-linear, caso a condição restritiva representada pela inequação fosse satisfeita, admitia-se existência da fase k . Caso contrário, se $n_i^k = 0$ para todos os i -componentes, então admitia-se inexistência dessa mesma fase. Tal fato consiste em uma das inúmeras vantagens do método proposto, visto que não é necessária a determinação prévia da formação de alguma fase, supondo-se apenas sua existência na Equação 6.79. Essa questão relacionada à existência ou não de cada fase é determinada na resolução do problema de otimização.

No caso de todas as fases (gás ou vapor, líquida e hidrato) se formarem, as condições necessárias para o equilíbrio termodinâmico, sob temperatura e pressão constantes, resultam nas condições de equilíbrio químico representadas anteriormente pelas equações de isofugacidade. Essas condições são devidamente descritas pela Equação 6.83, referente ao

equilíbrio dos componentes não-aquosos em todas as k-fases, e pela Equação 6.84, referente ao mesmo equilíbrio para a água.

$$\mu_i^V = \mu_i^L = \mu_i^{H,s} = \mu_i^{H,l} \quad (6.83)$$

$$\mu_w^V = \mu_w^L = \mu_w^H \quad (6.84)$$

As condições necessárias e suficientes para que o equilíbrio seja garantido são dadas pela análise da convexidade. O modelo em si é não-convexo; entretanto, a função objetivo é de natureza convexa e os valores otimizados minimizam a função $G(T, P, n_i^k)$. Assim sendo, a condição de equilíbrio estável do sistema é descrita após o cálculo de um ponto de mínimo local.

Após minimização da função objetivo sob as restrições representadas pelas Equações 6.80, 6.81 e 6.82, tem-se igualdade entre as variáveis $\theta_i^{H,m}$ e Y_{i_m} como consequência da condição de equilíbrio. Este fato pode ser comprovado matematicamente quando a isoterma de Langmuir dada pela Equação 6.46 é automaticamente satisfeita quando as condições necessárias são atendidas.

6.9.6 Aproximações para Modelagem Numérica nos Cálculos do Mínimo de Gibbs

Sabendo-se que a fração molar da água na fase gasosa é muito pequena, considerou-se como primeira aproximação que a fase líquida é constituída somente por água. Por outro lado, as frações molares da mistura multicomponente não-aquosa na fase líquida são muito pequenas; entretanto, nenhuma aproximação deve ser realizada para este caso, visto que a composição de cada componente na condição de equilíbrio difere da composição estimada inicialmente devido à oclusão, em diferentes proporções, desses mesmos componentes na estrutura cristalina do hidrato, fato que também altera a fugacidade na condição de equilíbrio.

Assim sendo, considerando-se casos nos quais verifica-se a presença de um único componente não-aquoso na fase gasosa, pode-se então determinar como segunda aproximação que essa mesma fase é constituída somente por este componente.

Sob tais hipóteses, investigaram-se no presente trabalho sistemas contendo apenas água e um único componente não-aquoso, de forma que suas fugacidades pudessem ser consideradas equivalentes às fugacidades desses mesmos componentes no estado de

referência, ou seja, em seu estado de agregação puro sob mesmas condições de temperatura e pressão do sistema.

6.10 VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS

Faz-se necessária, após todos os cálculos e simulações para determinação do equilíbrio de fases, a validação dos resultados e, conseqüentemente, dos modelos termodinâmicos utilizados, com base nos dados experimentais reportados na literatura.

No projeto em questão, essa validação fora consolidada comparando-se as pressões calculadas às pressões experimentais que designam a condição de equilíbrio termodinâmico do sistema investigado, sob as mesmas temperaturas e/ou composições de determinado componente, para todos os sistemas estudados e respeitando-se a faixa de temperatura de trabalho.

Assim sendo, considerando-se individualmente cada valor reportado na literatura, o respectivo desvio (em módulo) percentual da pressão (DRMP %) em relação ao valor simulado fora calculado conforme Equação 6.85.

$$DRMP (\%) = \left| \frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} \right| \cdot 100 \quad (6.85)$$

Na qual P_{calc} corresponde ao valor calculado da pressão e P_{exp} ao valor experimental reportado na literatura. Considerando-se uma mesma referência na literatura para um mesmo sistema estudado, pode-se calcular a média aritmética dos desvios relativos percentuais (MDRP %) com base nos NP números de pontos/condições de equilíbrio equiparáveis, conforme Equação 6.86.

$$MDRP (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{NP} DRMP(\%)}{NP} \quad (6.86)$$

Para um mesmo sistema estudado pode-se então, por fim, calcular a média ponderada dos desvios relativos comparando-se todas as condições reportadas nas NR referências sob consulta, de forma a obter a média percentual de todos os desvios relativos, aqui denominada média ponderada percentual (MP %), de acordo com a Equação 6.87.

$$MP (\%) = \frac{\sum_{i=1}^{NR} NP \cdot MDRP(\%)}{\sum NP} \quad (6.87)$$

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo, serão apresentados os resultados obtidos seguidos de discussão para todos os sistemas estudados utilizando-se o critério da isofugacidade e, para casos particulares, a metodologia referente à minimização da Energia de Gibbs, realizando-se as devidas comparações entre os métodos propostos e dados obtidos da literatura e também avaliando-se convenientemente as assertivas relacionadas aos objetivos que englobam a proposta do projeto apresentado.

7.1 RESULTADOS DO EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE

A primeira etapa da análise dos resultados do projeto consistira na averiguação e completa descrição do equilíbrio termodinâmico calculado com base no critério da isofugacidade em condições trifásicas/quadrifásicas para os sistemas binários e ternários, além daqueles sob influência da presença de inibidor, realizando-se um incremento na temperatura de 1,00 - 1,00 K em toda a faixa de trabalho correspondente a 260,00 - 300,00 K.

Deve-se frisar previamente que os valores calculados das propriedades pseudocríticas das misturas líquida e vapor são, para cada sistema estudado, praticamente constantes ao longo de toda a faixa trabalhada; assim sendo, foram evidenciados apenas os valores referentes às primeiras e últimas condições dentro do intervalo trabalhado no equilíbrio trifásico/quadrifásico.

Além disso, equilíbrios metaestáveis relacionados à formação de gelo ‘metaestável’ (VINS et al., 2012), apesar de serem reportados na literatura, não são verificados experimentalmente e, como o algoritmo do GRG utilizado no presente trabalho garante matematicamente a obtenção do ótimo global/local, pode-se afirmar que não foram calculadas essas e quaisquer outras condições de metaestabilidade.

7.1.1 Sistemas Binários

As representações geométricas das curvas do equilíbrio termodinâmico obtidas em função da pressão e temperatura dos sistemas binários estudados $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ estão reportadas pelos Gráficos 7.1 a 7.5, respectivamente.

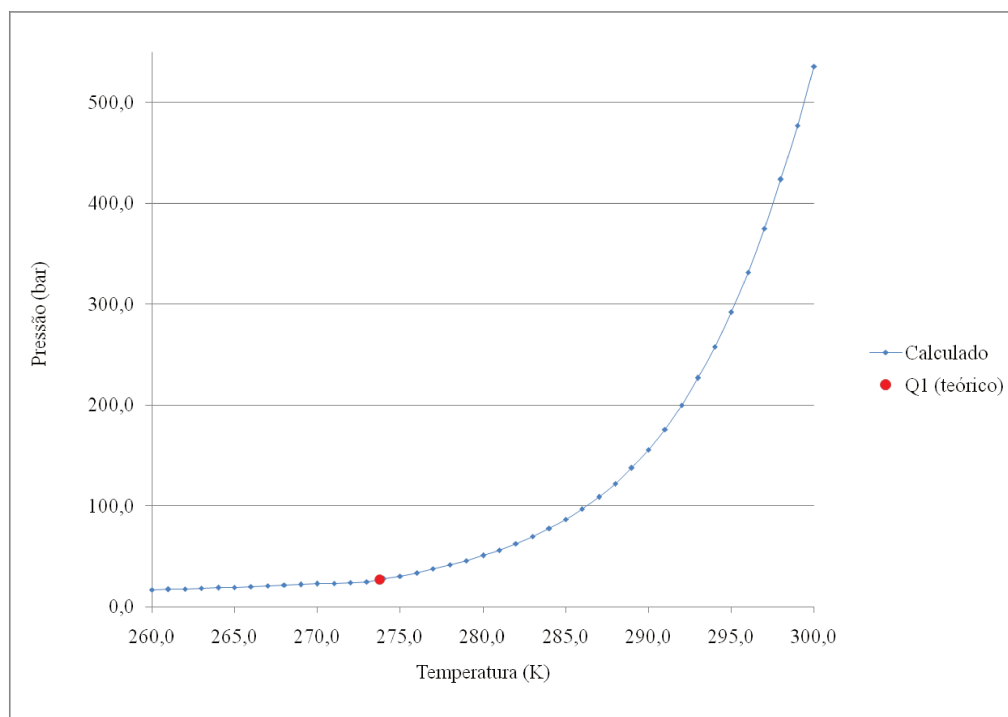
Deve-se frisar que, nesses gráficos, representaram-se também os pontos quádruplos Q1 e Q2 com base em valores reportados na literatura. Para esses sistemas, o primeiro ponto quádruplo geométrico Q1 denota a coexistência entre as fases contendo hidrato, gelo, água líquida e vapor de componentes leves; em contrapartida, o segundo ponto quádruplo geométrico Q2 representa a simultaneidade da existência entre hidrato, água líquida, vapor e líquido de componentes leves. Os valores das condições de temperatura e pressão desses pontos quádruplos, em conjunto com a respectiva referência da literatura utilizada para consulta, foram reportados na Tabela 7.1 para cada sistema estudado.

Tabela 7.1 – Condições de temperatura e pressão dos pontos quádruplos Q1 e Q2 para todos os sistemas binários estudados

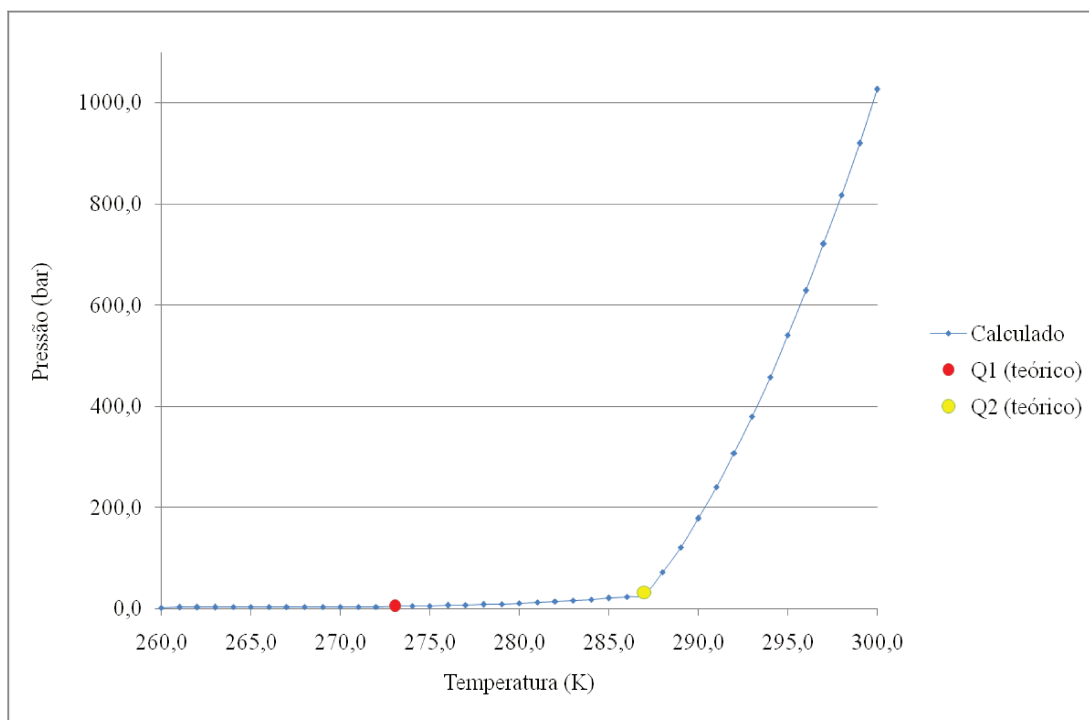
Sistema	Q1		Q2		Referência
	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	
CH ₄ + H ₂ O	273,74	27,440	-	-	Vins et al. (2012)
C ₂ H ₆ + H ₂ O	273,05	5,300	287,75	33,900	Carroll (2002)
C ₃ H ₈ + H ₂ O	273,05	1,720	278,75	5,560	Carroll (2002)
i-C ₄ H ₁₀ + H ₂ O	273,05	1,130	274,95	1,670	Carroll (2002)
CO ₂ + H ₂ O	272,50	11,090	278,73	44,380	Vins et al. (2012)

Fonte: Próprio Autor (2019)

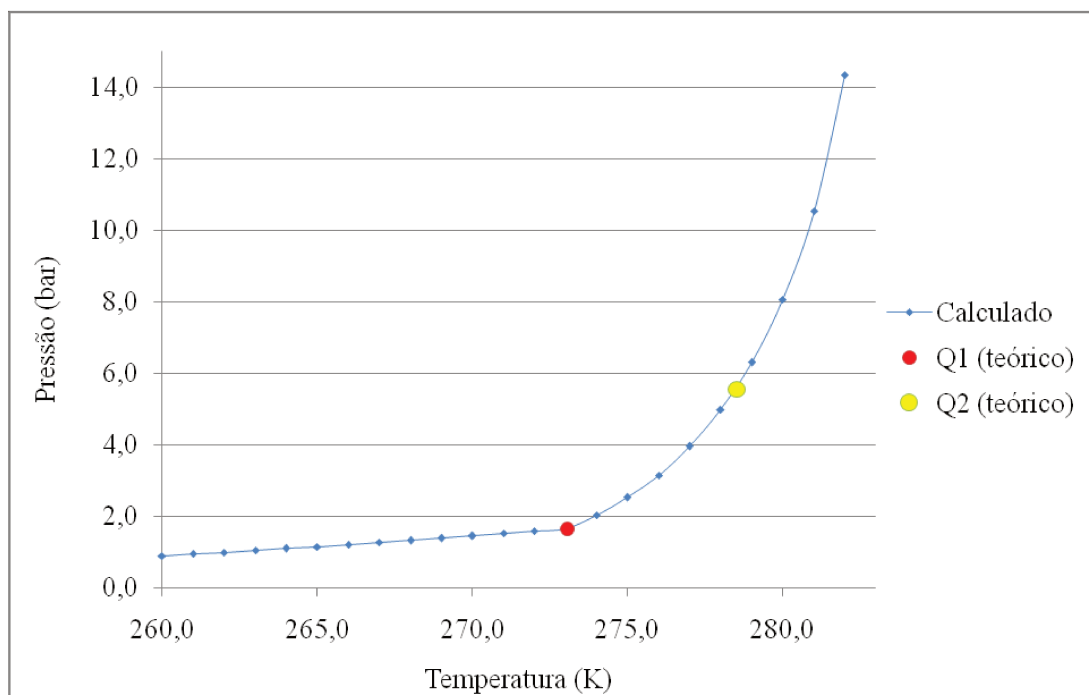
Gráfico 7.1 – Diagrama de fases para o sistema CH₄ + H₂O



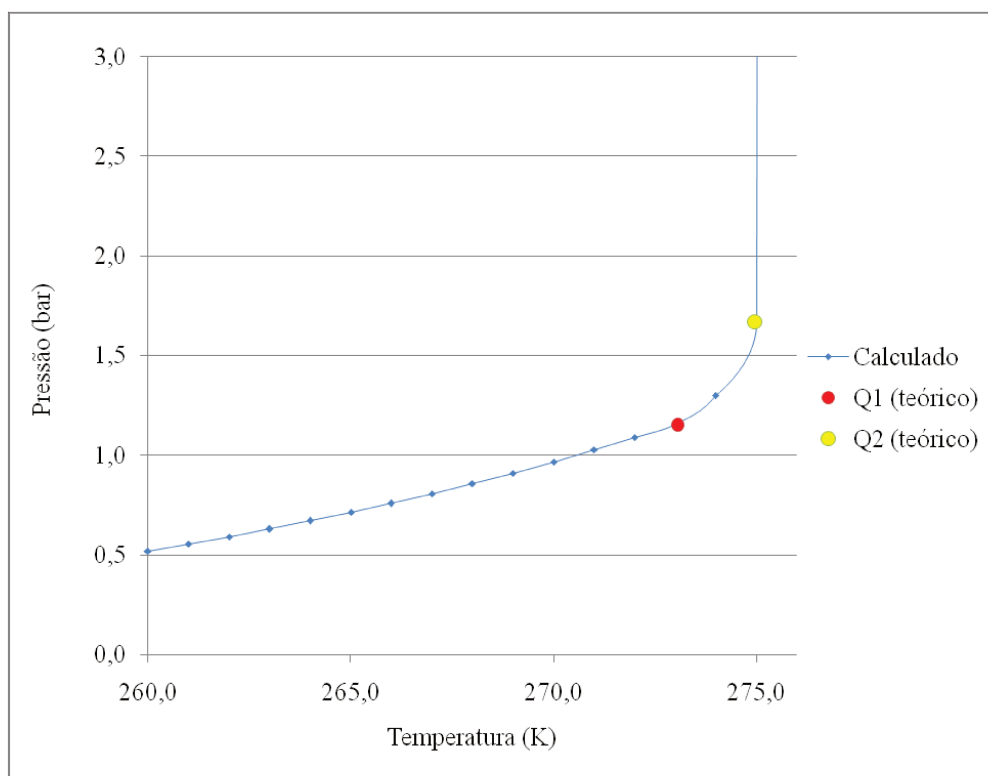
Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.2 – Diagrama de fases para o sistema $C_2H_6 + H_2O$ 

Fonte: Próprio Autor (2019)

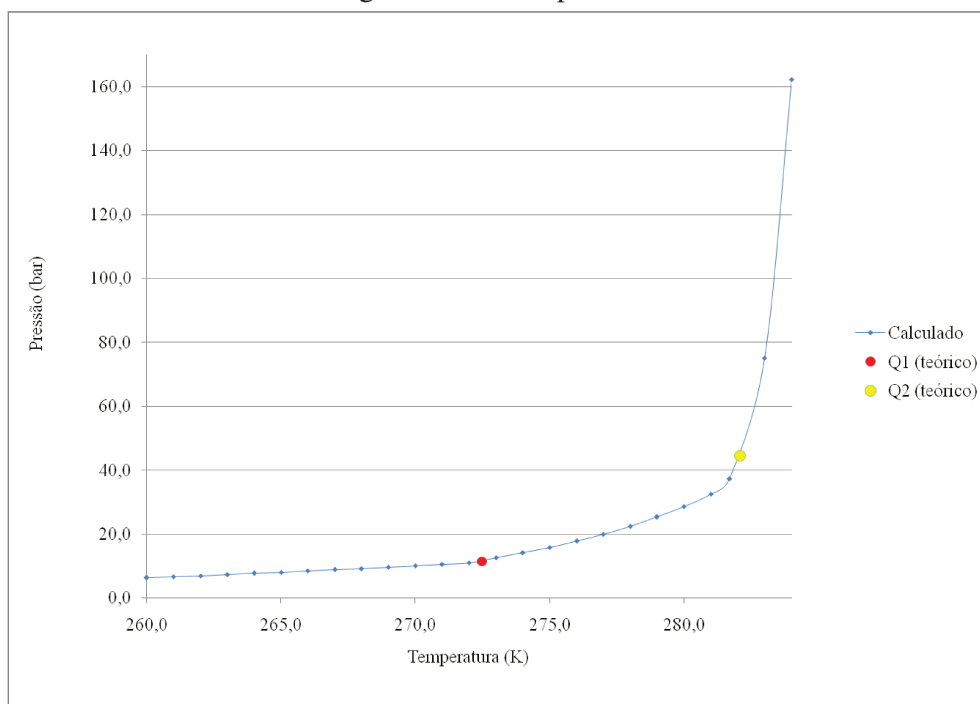
Gráfico 7.3 – Diagrama de fases para o sistema $C_3H_8 + H_2O$ 

Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.4 – Diagrama de fases para o sistema $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ 

Para visualização mais adequada, o ponto do equilíbrio trifásico correspondente à temperatura de 276,00 K não foi representado.

Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.5 – Diagrama de fases para o sistema $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 

Fonte: Próprio Autor (2019)

Os dados que geraram os Gráficos 7.1 a 7.5, além das frações molares de cada componente nas respectivas fases nas condições que designam o equilíbrio termodinâmico, são disponibilizados respectivamente nas Tabelas A.1 no Apêndice A, B.1 no Apêndice B, C.1 no Apêndice C, D.1 no Apêndice D e E.1 no Apêndice E.

As regiões sobre as curvas do equilíbrio termodinâmico abaixo do ponto Q1 apresentam coexistência entre as fases sólida (hidrato), água sólida (gelo) e vapor de componentes leves; a região entre os pontos Q1 e Q2 denota coexistência, por sua vez, entre as fases sólida (hidrato), água líquida e vapor de componentes leves. Já na região acima do ponto quádruplo Q2 coexistem hidrato, água líquida e componentes leves líquidos.

Em contrapartida, a extensão acima do equilíbrio trifásico representada pelos Gráficos 7.1 a 7.5 corresponde à região bifásica de estabilidade do hidrato; aquela abaixo da curva não apresenta formação de cristais de hidratos, estando em equilíbrio apenas água e hidrocarboneto ou água e componente não-aquoso.

7.1.2 Condições Diversas na Região do Equilíbrio Trifásico para Sistemas Binários

Outras condições na região do equilíbrio trifásico devem ser descritas. Para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, baseando-se nas condições de temperatura e pressão do sistema evidenciadas pela Tabela A.1 no Apêndice A em conjunto com os valores das propriedades pseudocríticas da mistura reportadas na Tabela 7.2, pode-se definir que a fase líquida compreendida na faixa de temperatura de 293,00 - 300,00 K apresenta-se como líquido compressível, visto que a pressão do sistema é maior quando comparada à pressão crítica desse mesmo líquido. A fase vapor, por sua vez, ao ser submetida a uma temperatura maior à sua temperatura crítica, apresenta-se como vapor superaquecido nas condições de equilíbrio na faixa de 260,00 - 279,00 K e, na faixa entre 280,00 - 300,00 K, o aumento da pressão acima das condições críticas permite a descrição da condição de gás (fluido supercrítico).

Para o sistema $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, a análise das condições de temperatura e pressão do sistema evidenciadas pela Tabela B.1 no Apêndice B em conjunto com os valores das propriedades pseudocríticas da mistura reportadas na Tabela 7.2 permite determinar que a fase líquida compreendida na região do equilíbrio trifásico na faixa de temperatura de 291,00 - 300,00 K apresenta-se como líquido compressível; a fase vapor, por sua vez, na faixa de temperatura de 288,00 - 300,00 K apresenta-se como vapor condensado, reiterando o fato de que nessa faixa há hidrocarboneto apenas na fase líquida.

A análise das condições de temperatura e pressão do sistema mostradas na Tabela C.1 no Apêndice C para o sistema $C_3H_8 + H_2O$, na Tabela D.1 no Apêndice D para o sistema $i-C_4H_{10} + H_2O$ e na Tabela E.1 no Apêndice E para o sistema $CO_2 + H_2O$, em conjunto com a análise dos valores das propriedades pseudocríticas das respectivas misturas apresentadas na Tabela 7.2, permite determinar que, para todos esses sistemas, tanto a fase líquida quanto a vapor se encontram abaixo das propriedades pseudocríticas da mistura em toda a extensão de temperatura trabalhada. As duas exceções correspondem à região do equilíbrio trifásico para os sistemas $i-C_4H_{10} + H_2O$ e $CO_2 + H_2O$ sob temperaturas são superiores a, respectivamente, 276,00 K e 283,00 K. Para esses casos, a fase líquida apresenta-se como líquido compressível.

Tabela 7.2 - Propriedades pseudocríticas das misturas líquida e vapor para todos os sistemas binários estudados

Sistema	Estado	T_{sistema} (K)	P_{sistema} (bar)	T_c (K)	P_c (bar)
$CH_4 + H_2O$	Vapor/Gás	260,00	16,710	190,69	46,011
		300,00	535,600	190,77	46,032
	Líquido	260,00	16,710	647,30	221,200
		300,00	535,600	647,30	221,200
$C_2H_6 + H_2O$	Vapor/Gás	260,00	2,859	305,56	48,837
		300,00	967,057	305,51	48,825
	Líquido	260,00	2,859	647,30	221,200
		300,00	967,057	647,30	221,200
$C_3H_8 + H_2O$	Vapor/Gás	260,00	0,898	370,22	42,583
		282,00	14,345	369,93	42,526
	Líquido	260,00	0,898	647,30	221,200
		282,00	14,345	647,30	221,200
$i-C_4H_{10} + H_2O$	Vapor/Gás	260,00	0,521	408,47	36,514
		276,00	220,666	407,87	36,403
	Líquido	260,00	0,521	647,30	221,200
		276,00	220,666	647,30	221,200
$CO_2 + H_2O$	Vapor/Gás	260,00	6,318	304,20	73,764
		284,00	162,252	305,04	74,013
	Líquido	260,00	6,318	647,29	221,196
		284,00	162,252	647,24	221,162

Fonte: Próprio Autor (2019)

7.1.3 Limitações de Cálculos para Sistemas Binários

Ao decorrer do procedimento numérico, verificaram-se assíntotas verticais para os sistemas binários $C_3H_8 + H_2O$, $i-C_4H_{10} + H_2O$ e $CO_2 + H_2O$ em condições acima dos

respectivos pontos quádruplos Q2. Essa constatação baseia-se no fato de que, nessa região de equilíbrio, nenhuma fase vapor está presente e as fases condensadas são altamente incompressíveis. Assim sendo, para esses sistemas, todos os cálculos foram feitos até as temperaturas nas quais os resultados obtidos foram satisfatórios para as condições de equilíbrio termodinâmico, correspondentes às temperaturas limites de 282,00 K para o sistema $C_3H_8 + H_2O$, 276,00 K para $i-C_4H_{10} + H_2O$ e 284,00 K para $CO_2 + H_2O$.

Deve-se frisar que essas fases condensadas influenciam até mesmo os valores experimentais reportados na literatura. Para o sistema $C_3H_8 + H_2O$, Wilcox, Carson e Katz (1941) relataram, para a mesma temperatura de 278,8 K, dois valores distintos de pressão equivalentes a 20,34 bar e 42,47 bar. Robinson e Metha (1971), por sua vez, ao considerarem um acréscimo na temperatura de 0,1 K em relação àquela descrita por Wilcox, Carson e Katz (1941) (equivalente a 278,9 K), reportaram uma pressão muito menor, correspondente a 5,52 bar.

Em contrapartida, para o sistema $i-C_4H_{10} + H_2O$, Wu, Robinson e Ng (1976) relataram, para a mesma temperatura de 275,4 K, três valores distintos de pressão equivalentes a 2,26, 3,57 e 9,03 bar.

Para o sistema binário $CO_2 + H_2O$, Ng e Robinson (1985) relataram, por sua vez, para a mesma temperatura de 282,92 K, dois valores distintos de pressão, 50,300 e 56,200 bar. Fan e Guo (1999), por sua vez, reportaram para a mesma temperatura 283,10 K dois valores de pressão com aproximadamente 50 bar de diferença entre si, equivalentes a 46,500 e 93,200 bar.

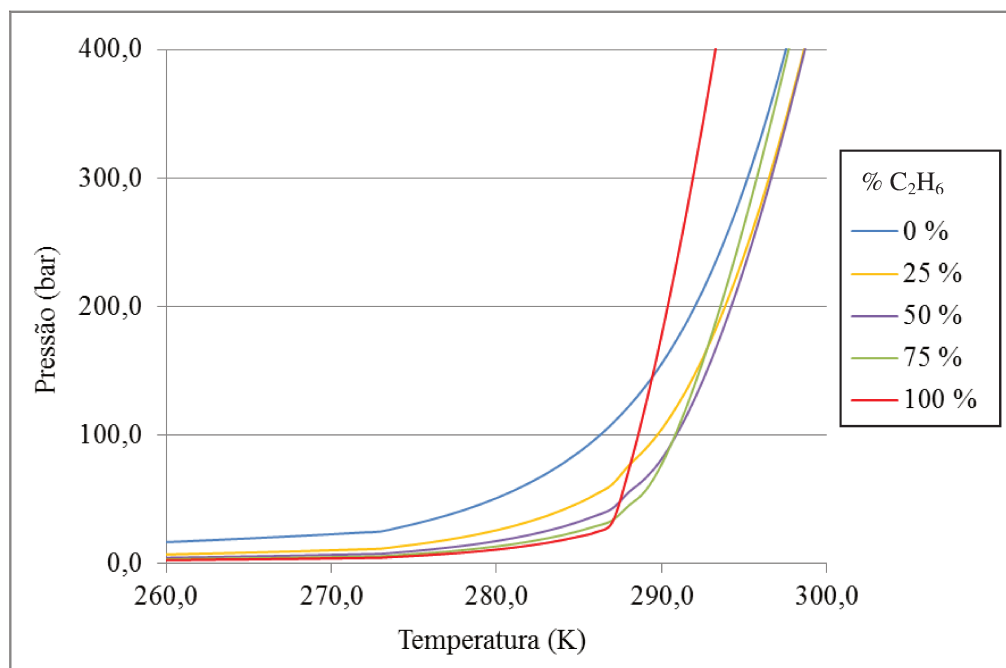
7.1.4 Sistemas Ternários

As representações geométricas das curvas do equilíbrio termodinâmico obtidas em função da pressão, temperatura e composição de hidrocarboneto dos sistemas ternários estudados $CH_4 + C_2H_6 + H_2O$ e $CH_4 + CO_2 + H_2O$ estão adequadamente reportadas nos Gráficos 7.6 e 7.7, respectivamente.

Para a condição na qual estabeleceu-se 25% de etano, os dados que geraram o Gráfico 7.6, além das frações molares de cada componente nas fases vapor/gás e líquida nas condições que designam o equilíbrio termodinâmico, são disponibilizados respectivamente nas Tabelas F.1 e F.2, no Apêndice F. Para a condição na qual estabeleceu-se 50% de etano, esses dados são disponibilizados nas Tabelas G.1 e G.2, no Apêndice G e, para a condição na

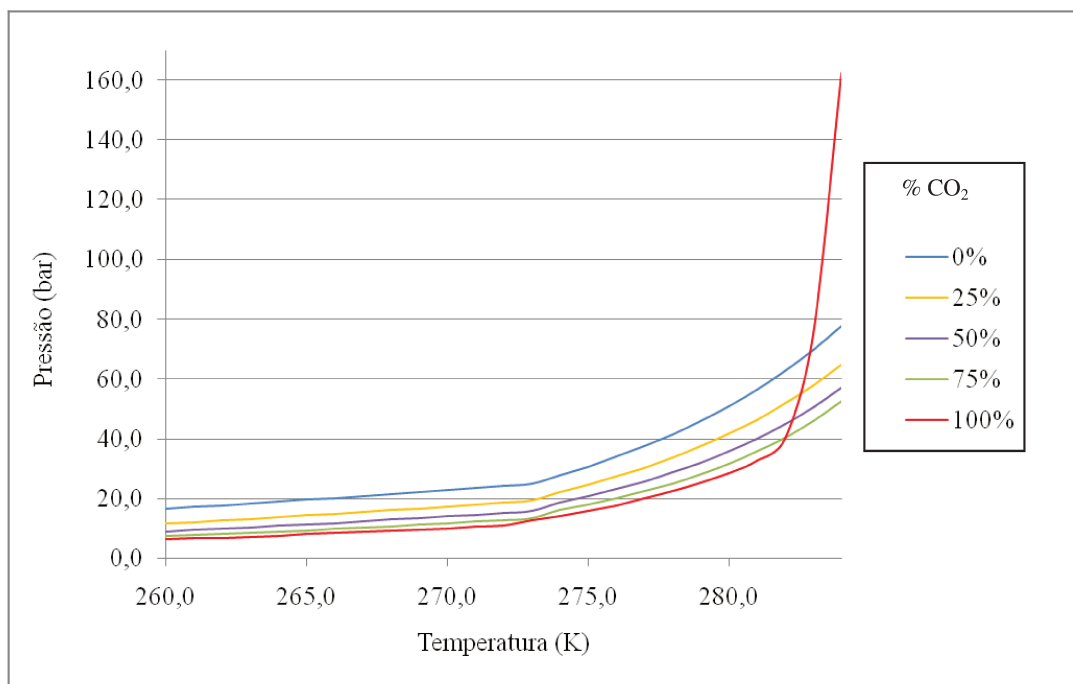
qual verificou-se 75% de etano, os mesmos dados podem ser verificados nas Tabelas H.1 e H.2, no Apêndice H.

Gráfico 7.6 – Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$



Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.7 – Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Fonte: Próprio Autor (2019)

Considerando-se o sistema ternário $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, para a condição na qual estabeleceu-se 25% de dióxido de carbono, os dados que geraram o Gráfico 7.7, além das frações molares de cada componente nas fases vapor/gás e líquida nas condições que designam o equilíbrio termodinâmico, são disponibilizados respectivamente nas Tabelas J.1 e J.2, no Apêndice J. Em contrapartida, para a condição na qual estabeleceu-se 50% de dióxido de carbono, esses dados são disponibilizados nas Tabelas K.1 e K.2, no Apêndice K e, para a condição na qual verificou-se 75% de dióxido de carbono, os mesmos dados podem ser verificados nas Tabelas L.1 e L.2, no Apêndice L.

A observação do Gráfico 7.6 permite ponderar que, até a temperatura próxima a 287,00 K, o aumento da concentração de etano diminui a pressão de equilíbrio termodinâmico do sistema; acima desta temperatura, provavelmente a formação de etano líquido é responsável pelo comportamento anômalo verificado. Para a mistura contendo $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, os resultados reportados no Gráfico 7.7 permitem novamente descrever uma diminuição da pressão de equilíbrio termodinâmico do sistema ao aumentar-se a concentração de dióxido de carbono. Seo, Lee e Yoon (2001) constataram que o aumento da concentração deste componente diminui as condições de temperatura e pressão relacionadas ao ponto Q2.

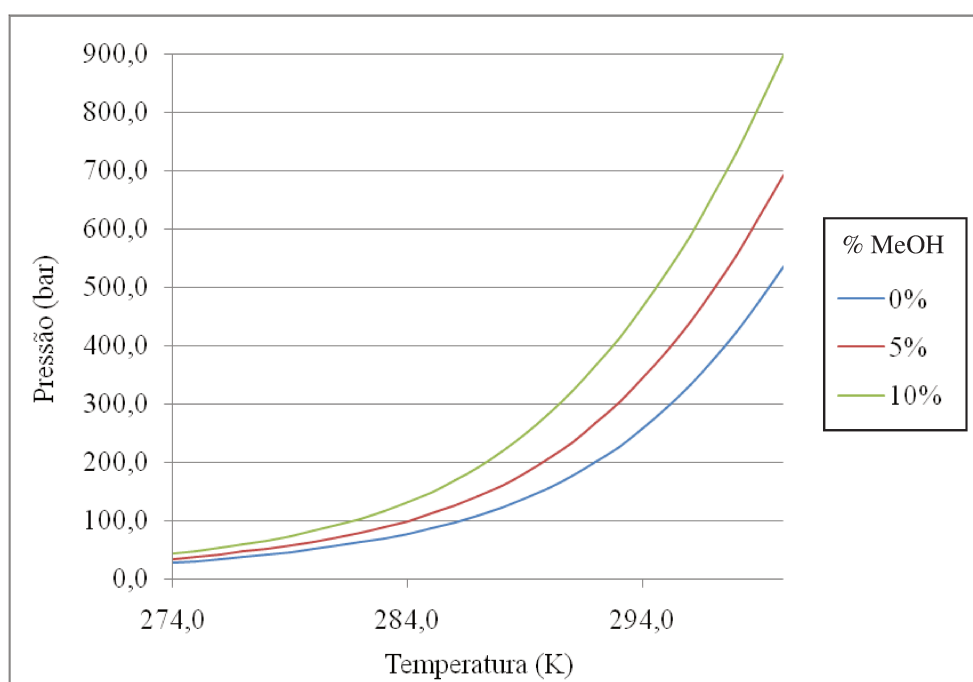
Deve-se destacar que não há menção na literatura de um estudo completo do comportamento destes sistemas ternários conforme fora explicitado de forma abrangente no trabalho, considerando-se uma ampla faixa de temperatura, inclusive em regiões prováveis de existência de componente não-aquoso líquido, e também sob diferentes concentrações estabelecidas de determinado hidrocarboneto. Normalmente, as pesquisas são muito específicas, sendo realizadas contemplando-se apenas uma única temperatura ou concentração do componente gasoso.

Assim sendo, o grau de complexidade destes sistemas torna ineficaz uma análise detalhada do comportamento do mesmo nessas condições diversas de equilíbrio, bem como a determinação dos respectivos pontos quádruplos e quádruplos, podendo-se afirmar que as extensões acima das curvas do equilíbrio termodinâmico representadas pelos Gráficos 7.6 e 7.7 correspondem à região de estabilidade do hidrato, e aquelas abaixo das curvas não apresentam formação de cristais.

7.1.5 Sistema com Inibidor CH₄ + MeOH + H₂O

As representações geométricas das curvas do equilíbrio termodinâmico obtidas em função da pressão, temperatura e composição de inibidor do sistema estudado CH₄ + MeOH + H₂O foram adequadamente reportadas pelo Gráfico 7.8

Gráfico 7.8 – Diagrama de fases para o sistema CH₄ + MeOH + H₂O



Fonte: Próprio Autor (2019)

Para a condição na qual estabeleceu-se 5 wt% de metanol, os dados que geraram o Gráfico 7.8, além das frações molares de cada componente nas fases vapor/gás e líquida nas condições que designam o equilíbrio termodinâmico, são disponibilizados respectivamente nas Tabelas N.1 e N.2, no Apêndice N. Já para a condição na qual estabeleceu-se 10 wt% de metanol, esses mesmos dados são disponibilizados nas Tabelas O.1 e O.2, no Apêndice O. Deve-se frisar que, para o caso em estudo, não fora considerada a região na qual água se encontra na fase sólida (gelo).

Os resultados reportados no Gráfico 7.8 permitem concluir que o aumento da concentração de metanol no sistema, sob condições isotérmicas, desloca a condição de equilíbrio termodinâmico a regiões de maiores pressões, reiterando o fato de que este inibidor altera a fugacidade da água ao intervir diretamente nas ligações de hidrogênio entre as

moléculas de água que formam as cavidades dos hidratos. Além disso, quanto maior a temperatura, mais pronunciado é o deslocamento da pressão.

Conforme pode-se observar nos resultados, uma pequena adição do inibidor é suficiente para deslocar em grande quantidade a temperatura e pressão nas condições de equilíbrio do sistema. A Tabela 7.3 mostra o deslocamento na pressão ao serem adicionados 5 wt% e 10 wt% de metanol ao sistema binário contendo metano e água.

Tabela 7.3 – Diferença de pressão verificada ao serem adicionados 5 wt% e 10 wt% de metanol ao sistema metano + água

T (K)	ΔP (bar)	
	5 wt%	10 wt%
274,00	6,527	15,503
275,00	7,260	17,293
276,00	8,090	19,332
277,00	9,033	21,666
278,00	10,109	24,353
279,00	11,345	27,463
280,00	12,769	31,082
281,00	14,421	35,320
282,00	16,347	40,307
283,00	18,606	46,204
284,00	21,270	53,189
285,00	24,422	61,459
286,00	28,158	71,203
287,00	32,578	82,580
288,00	37,776	95,690
289,00	43,823	110,562
290,00	50,748	127,149
291,00	58,540	145,344
292,00	67,146	165,010
293,00	76,492	186,003
294,00	86,502	208,194
295,00	97,106	231,487
296,00	108,254	255,816
297,00	119,911	281,145
298,00	132,059	307,465
299,00	144,693	334,787
300,00	157,818	363,142

Fonte: Próprio Autor (2019)

7.1.6 Considerações Gerais

As condições de equilíbrio de fases não se limitam aos resultados reportados. O algoritmo desenvolvido é capaz de descrever, para todos os sistemas estudados e utilizando-se o critério da isofugacidade, o equilíbrio termodinâmico sob condições variadas de temperatura, pressão e/ou sob distintas especificações da composição de determinado componente.

7.2 CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE E EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Previamente à análise da condição de equilíbrio químico, sumarizou-se no Quadro 7.1 todos os sistemas estudados e as respectivas Tabelas e Apêndices nas quais constam as fugacidades e os coeficientes de fugacidade calculados para o(s) componente(s) não-aquoso(s) e também para a água nas fases líquida e vapor, bem como as fugacidades e os coeficientes de fugacidade da água em seu estado de agregação puro, além da fugacidade da água na fase sólida (hidrato), ao ser rastreada toda a faixa de temperatura de interesse correspondente a 260,00 – 300,00 K.

Quadro 7.1 – Referências para consulta dos valores calculados de fugacidade e coeficiente de fugacidade para cada sistema estudado

Sistema	Tabela	Apêndice
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	A.2	A
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	B.2	B
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	C.2	C
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	D.2	D
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	E.2	E
$\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	F.3	F
$\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	G.3	G
$\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	H.3	H
$\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	J.3	J
$\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	K.3	K
$\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	L.3	L
$\text{CH}_4 + 5 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	N.3	N
$\text{CH}_4 + 10 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	O.3	O

Fonte: Próprio Autor (2019)

A averiguação dos resultados explicitados nas Tabelas, para cada valor de temperatura listada, permite concluir que a igualdade nas fugacidades entre os mesmos

componentes nas diferentes condições (vapor, líquido e hidrato) consolida o critério da isofugacidade para determinação da condição de equilíbrio químico do sistema.

Essa circunstância, em conjunto com os critérios de equilíbrio térmico e mecânico, satisfaz o equacionamento para determinação do equilíbrio termodinâmico dos sistemas representado pelas Equações 6.2, 6.3 e 6.4, reiterando dessa forma a eficácia de todo o procedimento numérico utilizado.

Deve-se frisar que os valores calculados para os coeficientes de fugacidade da água em seu estado de agregação puro igualaram-se aos valores obtidos para os coeficientes de fugacidade para água no estado líquido visto que todos os sistemas apresentaram fração molar de água na fase líquida muito próxima à unidade, assemelhando-se conseqüentemente ao seu estado de agregação puro.

7.3 FRAÇÕES DE OCUPAÇÃO

Previamente à análise dos valores obtidos para as frações de ocupação dos hidratos pelos componentes não-aquosos, sumarizou-se no Quadro 7.2 todos os sistemas estudados e as respectivas Tabelas e Apêndices nas quais constam os valores calculados para esses termos.

Quadro 7.2 – Referências para consulta dos valores calculados das frações de ocupação pelos componentes não-aquosos para cada sistema estudado

Sistema	Tabela	Apêndice
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	A.3	A
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	B.3	B
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$	C.3	C
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$	D.3	D
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	E.3	E
$\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	F.4	F
$\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	G.4	G
$\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	H.4	H
$\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	J.4	J
$\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	K.4	K
$\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	L.4	L
$\text{CH}_4 + 5 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	N.4	N
$\text{CH}_4 + 10 \text{ wt\% MeOH} + \text{H}_2\text{O}$	O.4	O

Fonte: Próprio Autor (2019)

Sabe-se, da literatura, que a formação de hidratos é favorecida a baixas temperaturas e altas pressões (PARRISH; PRAUSNITZ, 1972; SLOAN; KOH, 2008), tendo sido comprovado neste trabalho a partir de simulações diversas. Sob condições isobáricas, decréscimos na temperatura repercutiram no aumento das frações de ocupação de ambas as cavidades e, em condições isotérmicas, o acréscimo na pressão decorreu em maiores valores de frações de ocupação.

Sob essa ótica e analisando-se os resultados reportados para sistemas binários, pode-se deduzir que, para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, o aumento da pressão corresponde ao fator responsável pelo favorecimento do encapsulamento das moléculas de hidrocarboneto nas pequenas cavidades do hidrato em toda a extensão averiguada. Em contrapartida, analisando-se os sistemas $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O}$ e $i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$, sob o mesmo raciocínio e considerando-se condições de equilíbrio trifásico abaixo dos pontos Q1, pode-se deduzir que o decréscimo da temperatura é responsável pelo maior encapsulamento do respectivo hidrocarboneto nas grandes cavidades, visto que nessa região a pressão de equilíbrio é pouco sensível às variações de temperatura; acima deste ponto e ainda sob condições de equilíbrio, novamente o aumento da pressão pode ser considerado o fator responsável pelo grande favorecimento da formação de hidratos e conseqüente acréscimo nas frações de ocupação das grandes cavidades pelo respectivo hidrocarboneto.

O sistema binário $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ apresentou um comportamento diferente daqueles previamente verificados. Analisando-se as frações de ocupação das grandes cavidades pelo componente não-aquoso, pode-se deduzir que o aumento da pressão corresponde ao fator responsável pelo favorecimento do encapsulamento das moléculas de dióxido de carbono em toda a extensão trabalhada. Em contrapartida, o decréscimo da temperatura em condições de equilíbrio trifásico abaixo do ponto Q1 é responsável pelo maior encapsulamento do dióxido de carbono pelas pequenas cavidades dos hidratos. Demais valores obtidos para a região de equilíbrio trifásico são relativamente constantes e, portanto, inconclusivos.

Deve-se frisar que, para os sistemas $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, as grandes cavidades são preferenciais à ocupação dos respectivos hidrocarbonetos em toda a extensão do equilíbrio termodinâmico averiguado.

A análise dos sistemas ternários, por sua vez, deve ponderar a disputa dos componentes não-aquosos pela melhor ocupação das estruturas dos hidratos. Para o sistema ternário $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, pode-se averiguar, posteriormente à observação dos valores reportados nas tabelas, que o aumento gradual dos valores de temperatura e pressão favorece um maior encapsulamento das moléculas de metano em relação às moléculas de etano pelas

pequenas cavidades dos hidratos, desfavorecendo, concomitantemente, a ocupação das moléculas de etano nas grandes cavidades.

Os resultados obtidos para o sistema ternário $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, por sua vez, permitem concluir que o aumento da temperatura e pressão que designam o equilíbrio termodinâmico favorece a ocupação das moléculas de metano nas pequenas cavidades e das moléculas de dióxido de carbono nas grandes cavidades, ambas das estruturas de hidratos do tipo I, desfavorecendo, concomitantemente, o encapsulamento das moléculas de dióxido de carbono nas pequenas cavidades e daquelas de metano nas grandes cavidades.

Para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ sob influência de metanol, o acréscimo nos valores da pressão nas condições que designam o equilíbrio termodinâmico após adição de inibidor acarreta, sob condições isotérmicas, um conseqüente aumento nas frações de ocupação do hidrocarboneto em ambas as cavidades das estruturas do tipo I dos hidratos.

7.4 VALIDAÇÃO DO MODELO

A Tabela 7.4 sintetiza previamente, para cada sistema estudado, o número de condições de equilíbrio equiparáveis com respectivas faixas de DRMP % e também os respectivos MDRP %, considerando-se individualmente cada referência consultada da literatura.

(Continua) Tabela 7.4 – Desvios relativos entre os resultados calculados e dados experimentais

Sistema	N.º Pontos	Faixa de DRMP (%)	MDRP (%)	Referência
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	11	1,803 - 3,920	2,540	Adisasmith, Frank e Sloan (1991)
	7	0,004 - 5,292	1,526	Dickens e Hunt (1994)
	13	0,473 - 4,372	1,354	Fray et al. (2010)
	25	1,615 - 4,615	2,911	Gayet et. al (2005)
	7	0,107 - 4,609	2,148	Marshall, Saito e Kobayashi (1964)
	12	0,134 - 4,286	1,708	Mei et al. (1996)
	17	0,759 - 2,374	1,539	Nakamura et al. (2003)
	30	0,491 - 3,321	2,014	Nixdorf e Oellrich (1997)
	6	0,125 - 1,833	1,131	Smelik e King Jr. (1997)
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	20	0,006 - 6,462	2,141	Deaton e Frost (1946)

(Continuação) Tabela 7.4 – Desvios relativos entre os resultados calculados e dados experimentais

Sistema	N.º Pontos	Faixa de DRMP (%)	MDRP (%)	Referência
	4	0,070 - 2,959	1,509	Galloway et al. (1970)
	7	0,322 - 6,450	3,000	Holder e Grigoriou (1980)
	23	0,020 - 2,618	0,862	Nakano, Yamamoto e Ohgaki (1998)
	15	0,133 - 2,821	1,120	Nixdorf e Oellrich (1997)
	27	0,099 - 2,604	1,332	Yasuda e Ohmura (2008)
C ₃ H ₈ + H ₂ O	9	0,862 - 8,363	3,376	Heuvel, Peters e Arons (2002)
	3	0,089 - 3,187	1,324	Holder e Godbole (1982)
	15	0,098 - 2,263	0,842	Kubota et al. (1984)
	10	0,921 - 4,768	2,529	Nixdorf e Oellrich (1997)
	4	0,054 - 16,399	7,299	Reamer, Selleck e Sage (1952)
	9	1,822 - 5,639	3,236	Verma, Hand e Katz (1974)
	30	0,002 - 2,689	1,275	Yasuda e Ohmura (2008)
i-C ₄ H ₁₀ + H ₂ O	20	0,005 - 5,106	2,203	Buleiko, Grigoriev e Mendoza (2018)
	4	0,869 - 4,007	2,757	Holder e Godbole (1982)
	22	0,097 - 1,796	0,882	Rouher e Barduhn (1969)
	13	0,243 - 11,917	3,948	Schneider e Farrar (1968)
	2	0,580 - 12,843	6,711	Thakore e Holder (1987)
CO ₂ + H ₂ O	9	0,001 - 54,280	7,786	Adisasmito, Frank e Sloan (1991)
	2	2,593 - 2,908	2,750	Dholabhai, Parent e Bishnoi (1996)
	2	1,976 - 2,304	2,140	Dholabhai, Parent e Bishnoi (1997)
	13	2,117 - 78,158	9,995	Fan e Guo (1999)
	12	0,123 - 70,223	12,804	Heuvel, Witteman e Peters (2001)
	4	0,010 - 0,643	0,240	Mohammadi e Richon (2008)
	8	0,654 - 37,024	14,246	Ng e Robinson (1985)
	3	1,076 - 12,989	13,760	Wang, Dennis e Hou (2014)
	9	0,543 - 5,670	2,074	Wendland, Hasse e Maurer (1999)
	26	0,525 - 6,872	4,193	Yasuda e Ohmura (2008)
CH ₄ + C ₂ H ₆ + H ₂ O	13	0,602 - 8,455	4,506	Holder e Grigoriou (1980)
	3	0,079 - 0,111	0,096	Deaton e Frost (1946)
	22	0,176 - 8,059	3,280	Maekawa (2001)
	8	2,496 - 6,368	4,743	McLeod e Campbell (1961)
CH ₄ + CO ₂ + H ₂ O	35	0,029 - 5,279	2,524	Adisasmito, Frank e Sloan (1991)
	4	0,973 - 2,225	1,478	Dholabhai e Bishnoi (1994)
	5	0,629 - 9,685	4,788	Fan e Guo (1999)
	2	2,469 - 5,395	3,932	Hachikubo et al. (2002)

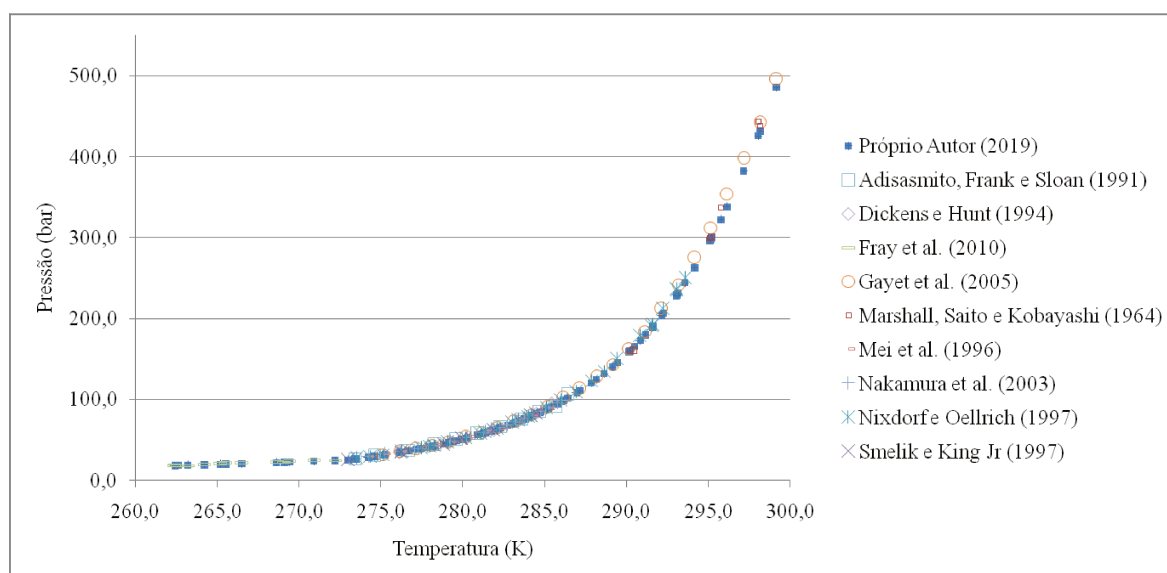
(Conclusão) Tabela 7.4 – Desvios relativos entre os resultados calculados e dados experimentais

Sistema	N.º Pontos	Faixa de DRMP (%)	MDRP (%)	Referência
CH ₄ + MeOH + H ₂ O	8	0,101 - 4,510	1,259	Kakitani (2014)
	17	0,361 - 9,559	3,034	Seo e Lee (2001)
	8	0,076 - 4,864	2,258	Wang, Dennis e Hou (2014)
	5	0,227 - 3,254	1,753	Haghighi et al. (2009)
	11	1,860 - 6,708	3,428	Javanmardi et al. (2012)
	5	1,072 - 1,895	1,480	Lee, Go e Seo (2019)
	15	0,052 - 4,453	1,640	Mohammadi e Richon (2010)
	4	5,892 - 6,624	6,279	Ng e Robinson (1985)

Fonte: Próprio Autor (2019)

7.4.1 Sistema Binário CH₄ + H₂O

O Gráfico 7.9 evidencia a comparação entre dados experimentais de equilíbrio trifásico disponíveis na literatura para o sistema binário CH₄ + H₂O em condições diversas de temperatura e pressão e os respectivos valores calculados.

Gráfico 7.9 – Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema CH₄ + H₂O

Fonte: Próprio Autor (2019)

Para o sistema em questão, foram utilizadas 11 condições experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991), 7 condições por Dickens e Hunt (1994), 13

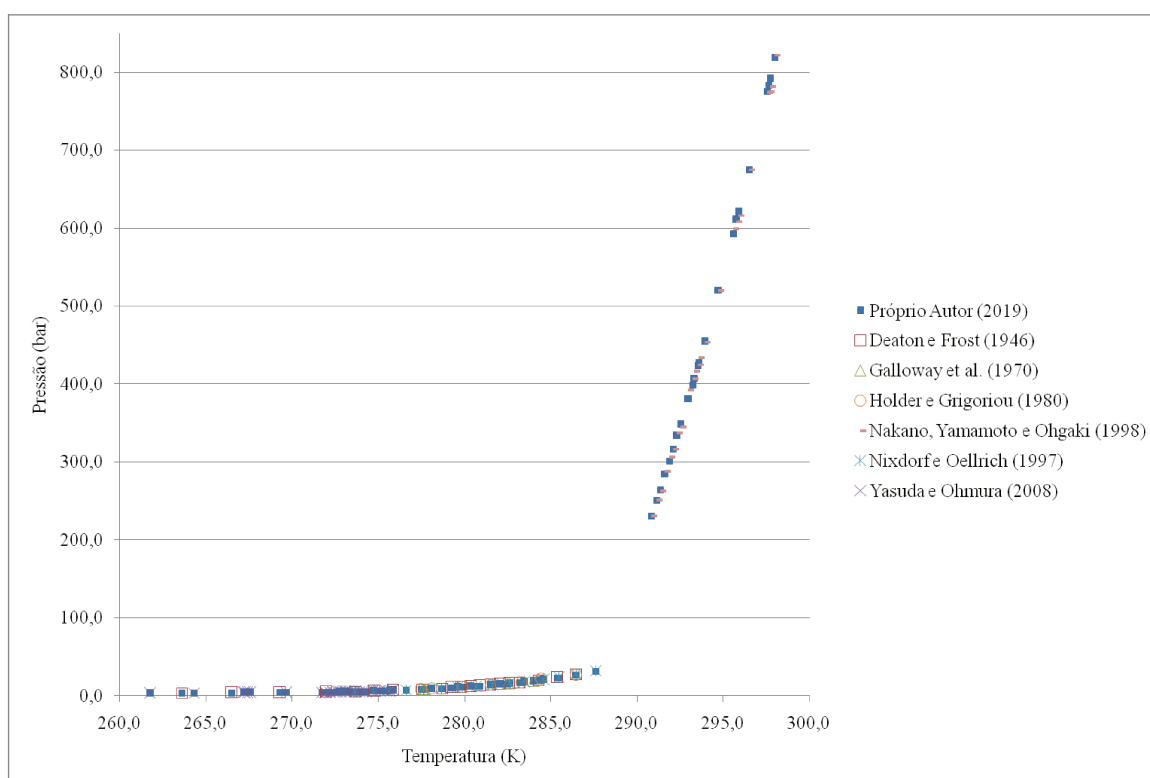
por Fray et al. (2010), 25 por Gayet et al. (2005), 7 por Marshall, Saito e Kobayashi (1964), 12 por Mei et al. (1996), 17 por Nakamura et al. (2003), 30 por Nixdorf e Oellrich (1997) e 6 por Smelik e King Jr (1997), totalizando 128 pontos comparativos.

Os dados que geraram o Gráfico 7.9 são reportados no Apêndice A, Tabelas A.4 a A.12, com prévia sumarização na Tabela 7.4. Conforme pode-se observar, os resultados simulados concordam com os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,044 % a 5,292 % e MP equivalente a 2,015 %.

7.4.2 Sistema Binário C₂H₆ + H₂O

Para o sistema binário C₂H₆ + H₂O, o gráfico 7.10 evidencia a comparação entre dados experimentais de equilíbrio trifásico disponíveis na literatura em condições diversas de temperatura e pressão e os respectivos valores calculados.

Gráfico 7.10 – Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema C₂H₆ + H₂O



Fonte: Próprio Autor (2019)

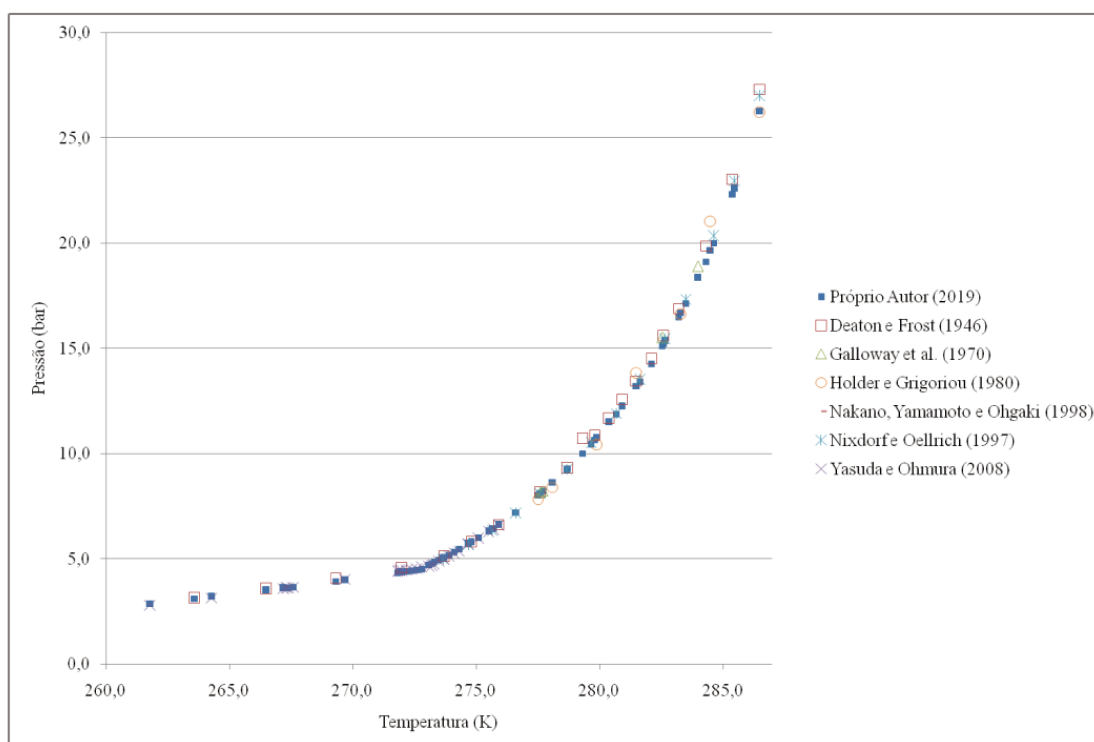
Para tal, foram utilizadas 20 condições experimentais reportadas por Deaton e Frost (1946), 4 condições por Galloway et al. (1970), 7 por Holder e Grigoriou (1980), 23 por Nakano, Yamamoto e Ohgaki (1998), 15 por Nixdorf e Oellrich (1997) e 27 por Yasuda e Ohmura (2008), totalizando 96 pontos comparativos.

Os dados que geraram o Gráfico 7.10 são reportados no Apêndice B, Tabelas B.4 a B.9, com prévia sumarização na Tabela 7.4. Conforme pode-se observar, os resultados simulados concordam com os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,006 % a 6,462 % e MP equivalente a 1,484 %.

Deve-se destacar que não foram encontrados dados experimentais na literatura nas proximidades do ponto quádruplo Q2, fato que justifica a lacuna no Gráfico 7.10. Outra questão a ser mencionada corresponde ao ótimo ajuste das pressões simuladas às pressões experimentais reportadas por Nakano, Yamamoto e Ohgaki (1998) acima do ponto Q2, região muito sensível à variação de temperatura visto que todos os componentes nessa extensão do equilíbrio trifásico se encontram no estado líquido (exceto hidrato).

Para melhor observação dos resultados comparativos na faixa de 260,00 - 287,00 K, região correspondente ao equilíbrio de fases abaixo do ponto quádruplo Q2, esboçou-se convenientemente o Gráfico 7.11. Neste caso, o MP correspondera a 1,680 %.

Gráfico 7.11 – Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura abaixo do ponto Q2 para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

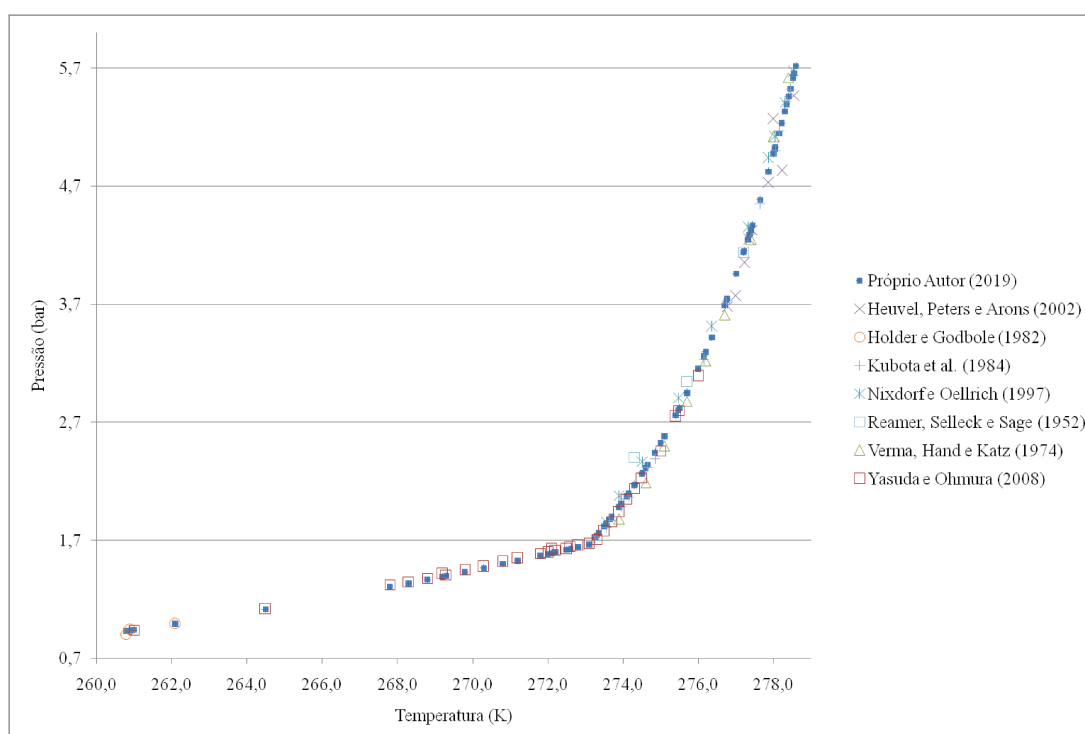


Fonte: Próprio Autor (2019)

7.4.3 Sistema Binário C₃H₈ + H₂O

O Gráfico 7.12 mostra, por sua vez, a comparação entre dados experimentais de equilíbrio trifásico disponíveis na literatura para o sistema binário C₃H₈ + H₂O em condições diversas de temperatura e pressão e os respectivos valores calculados.

Gráfico 7.12 – Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema C₃H₈ + H₂O



Fonte: Próprio Autor (2019)

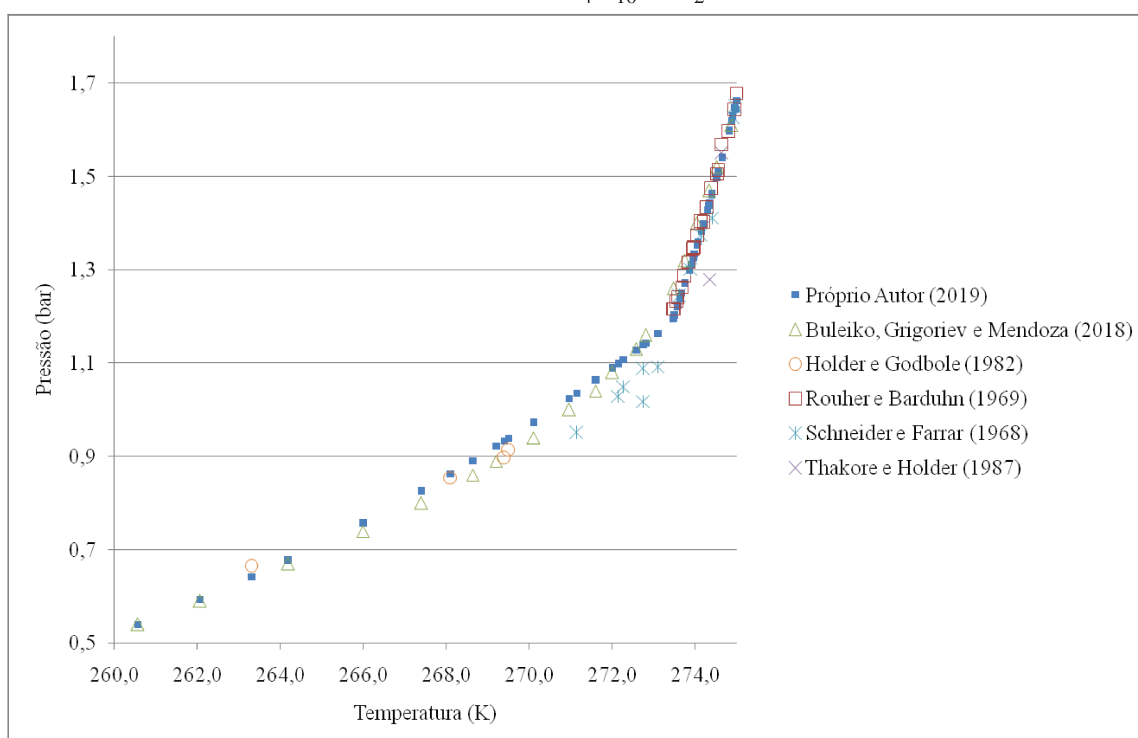
Para tal, foram utilizadas 9 condições experimentais reportadas por Heuvel, Peters e Arons (2002), 3 condições por Holder e Godbole (1982), 15 por Kubota et al. (1984), 10 por Nixdorf e Oellrich (1997), 4 por Reamer, Selleck e Sage (1952), 9 por Verma, Hand e Katz (1974) e 30 por Yasuda e Ohmura (2008), totalizando 80 pontos comparativos.

Os dados que geraram o Gráfico 7.12 são reportados no Apêndice C, Tabelas C.4 a C.10, com prévia sumarização na Tabela 7.4. Conforme pode-se observar, os resultados simulados concordam com os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,002 % a 16,399 % e MP equivalente a 2,111 %.

7.4.4 Sistema Binário i-C₄H₁₀ + H₂O

Para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O, o Gráfico 7.13 mostra a comparação entre os escassos dados experimentais de equilíbrio trifásico disponíveis na literatura em condições diversas de temperatura e pressão e os respectivos valores calculados.

Gráfico 7.13 – Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O



Fonte: Próprio Autor (2019)

Para tal, foram utilizadas 20 condições experimentais reportadas por Buleiko, Grigoriev e Mendoza (2018), 4 condições por Holder e Godbole (1982), 22 por Rouher e Barduhn (1969), 13 por Schneider e Farrar (1968) e 2 por Thakore e Holder (1987), totalizando 61 pontos comparativos.

Os dados que geraram o Gráfico 7.13 são reportados no Apêndice D, Tabelas D.4 a D.8, com prévia sumarização na Tabela 7.4. Conforme pode-se observar, os resultados simulados concordam com os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,005 % a 12,843 % e MP equivalente a 2,283 %.

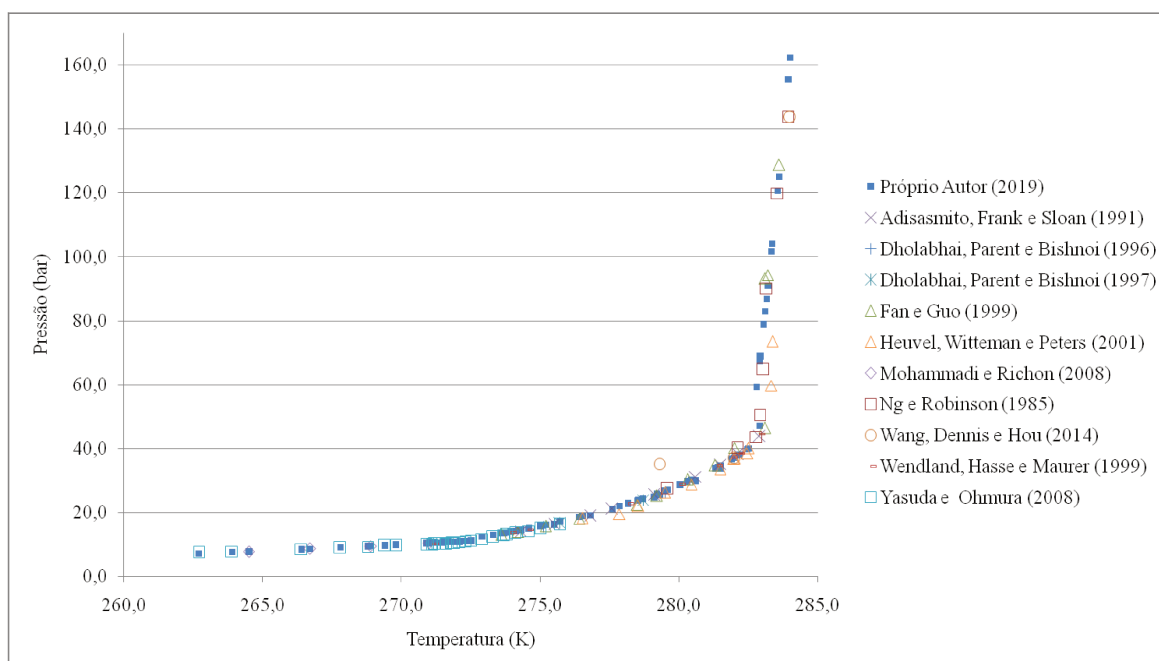
Observa-se, entretanto, certa discrepância entre os resultados experimentais disponibilizados por Schneider e Farrar (1968) e todos os demais resultados na região abaixo do ponto quádruplo Q1. Provavelmente, tal discordância pode ser resultante de possíveis

limitações nos métodos analíticos experimentais, visto que a pesquisa em questão remonta há mais de 50 anos.

7.4.5 Sistema Binário CO₂ + H₂O

O Gráfico 7.14, por sua vez, evidencia a comparação entre dados experimentais de equilíbrio trifásico disponíveis na literatura para o sistema binário CO₂ + H₂O em condições diversas de temperatura e pressão e os respectivos valores calculados.

Gráfico 7.14 – Comparação dos valores calculados com valores obtidos da literatura para o sistema CO₂ + H₂O



Fonte: Próprio Autor (2019)

Para tal, foram utilizadas 9 condições experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991), 2 condições por Dholabhai, Parent e Bishnoi (1996), 2 por Dholabhai, Parent e Bishnoi (1997), 13 por Fan e Guo (1999), 12 por Heuvel, Witteman e Peters (2001), 4 por Mohammadi e Richon (2008), 8 por Ng e Robinson (1985), 3 por Wang, Dennis e Hou (2014), 9 por Wendland, Hasse e Maurer (1999) e 26 por Yasuda e Ohmura (2008), totalizando 88 pontos comparativos.

Os dados que geraram o Gráfico 7.14 são reportados no Apêndice E, Tabelas E.4 a E.13, com prévia sumarização na Tabela 7.4. Conforme pode-se observar, os resultados simulados reproduzem razoavelmente bem os dados experimentais da literatura, com maiores

discrepâncias verificadas na região acima do ponto quádruplo Q2; apesar disso, esses resultados seguem a tendência dos valores experimentais reportados.

Considerando-se apenas a região de equilíbrio trifásico abaixo do ponto Q2, o valor de MP equivale a 3,549 %. Esse desvio aumenta para 7,356 % ao considerar-se toda a região do equilíbrio trifásico.

7.4.6 Sistema Ternário $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

Para o sistema ternário $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, os dados que evidenciam a comparação entre os escassos resultados experimentais de equilíbrio de fases disponíveis na literatura em condições diversas de temperatura, pressão e fração molar de C_2H_6 na fase vapor/gás em base seca e os respectivos valores calculados são reportados no Apêndice I, Tabelas I.1 a I.4, com prévia sumarização na Tabela 7.4.

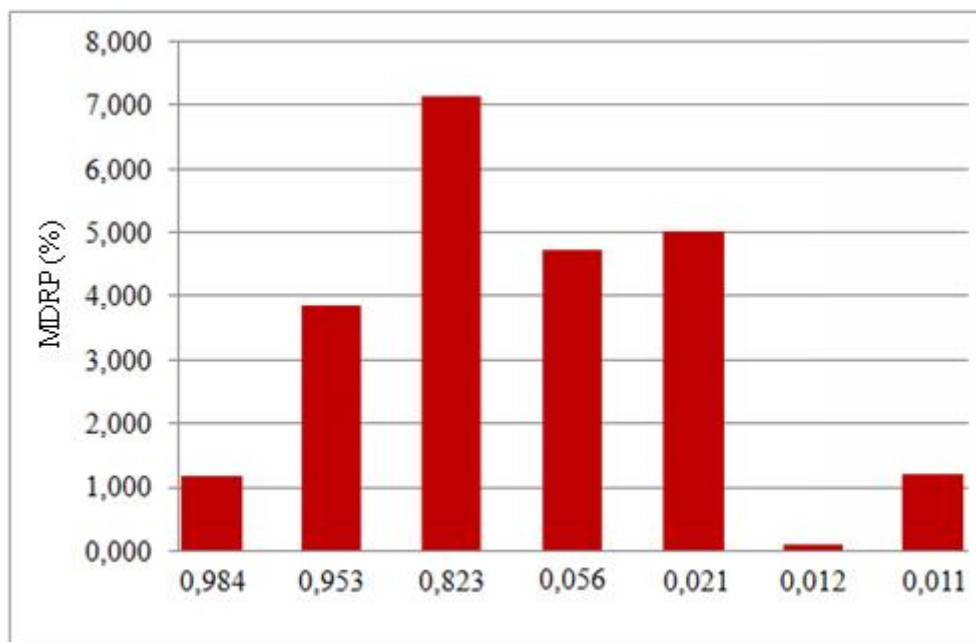
Para tal, foram utilizadas 13 condições experimentais reportadas por Holder e Grigoriou (1980), 3 condições por Deaton e Frost (1946), 22 por Maekawa (2001) e 8 por McLeod e Campbell (1961), totalizando 46 pontos comparativos.

Analisando-se separadamente as circunstâncias sob mesmas frações molares de etano estabelecidas na fase vapor/gás em base seca, verifica-se um pequeno acréscimo nas médias percentuais dos desvios relativos nas condições nas quais o sistema tende a concentrações equimolares dos hidrocarbonetos, conforme reportado pelo Gráfico 7.15.

Diversos autores também verificaram essas discrepâncias entre as pressões de equilíbrio experimentais e calculadas para o sistema ternário em questão (HOLDER; HAND, 1982; LU; SULTAN, 2008; MAEKAWA, 2001). Há duas explicações plausíveis que justificam tal fenômeno. A primeira delas, segundo Holder e Hand (1982) e Maekawa (2001), reside no fato do etano estabilizar experimentalmente estruturas do tipo I em maior extensão que o metano; assim sendo, nos casos nos quais há decréscimo nas concentrações de etano, com exceção das circunstâncias nas quais há grande concentração de metano, os maiores desvios relativos percentuais são justificáveis devido a incapacidade dos modelos propostos de prever essa discrepância na estabilização dos hidratos entre os hidrocarbonetos. A segunda delas, segundo Jinrong et al. (2016), Maekawa (2001) e Subramanian et al. (2001), propõe para esses casos a formação de uma estrutura de hidratos diferente daquelas previamente assumidas para os cálculos, sendo função da composição dos hidrocarbonetos na mistura, temperatura e pressão. Para determinadas condições, pode haver inclusive uma mistura das

estruturas I e II; Hirai et al. (2008) propõe até mesmo a coexistência de estruturas I e H para situações mais específicas sob altíssimas pressões (por volta de 1 GPa).

Gráfico 7.15 – Média percentual dos desvios relativos das pressões em função das frações molares de etano na fase vapor/gás em base seca



Fonte: Próprio Autor (2019)

Nota-se, portanto, certa dificuldade na previsão do equilíbrio termodinâmico para o sistema ternário em questão. Mesmo um estudo completo sobre o equilíbrio de fases em conjunto com as possíveis estruturas formadas abarca apenas um único valor de temperatura, a exemplo daquele evidenciado por Subramanian et al. (2001). Todos os outros valores dessa variável podem modificar as condições de equilíbrio do sistema, bem como as estruturas dos hidratos para o sistema.

Essas constatações não desqualificam, entretanto, os resultados obtidos para as condições de equilíbrio do sistema ternário em questão. À parte as circunstâncias nas quais são estabelecidos 0,823 mol% e 0,056 mol% de etano na fase vapor/gás, todos os demais resultados simulados reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,079 % a 8,059 % e MP equivalente a 3,053 %.

7.4.7 Sistema Ternário $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Para o sistema ternário $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, a comparação entre os resultados experimentais de equilíbrio de fases disponíveis na literatura em condições diversas de temperatura, pressão e fração molar de CO_2 na fase vapor/gás em base seca e os respectivos valores calculados são reportados no Apêndice M, Tabelas M.1 a M.7, com prévia sumarização na Tabela 7.4.

Para tal, foram utilizadas 35 condições experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991), 4 condições por Dholabhai e Bishnoi (1994), 5 por Fan e Guo (1999), 2 por Hachikubo et al. (2002), 8 por Kakitani (2014), 17 por Seo e Lee (2001) e 8 por Wang, Dennis e Hou (2014), totalizando 79 pontos comparativos.

Os resultados simulados concordam com os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,029 % a 9,685 % e MP equivalente a 2,605 %.

Para esse sistema, os resultados obtidos permitem concluir que o CO_2 , em conjunto com CH_4 , estabilizam igualmente as estruturas do tipo I dos hidratos nas distintas condições estudadas de temperatura e fração molar de CO_2 na fase vapor/gás em base seca.

7.4.8 Sistema com Inibidor $\text{CH}_4 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$

Para o sistema com inibidor $\text{CH}_4 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O}$, os dados que evidenciam a comparação entre os resultados experimentais de equilíbrio disponíveis na literatura em condições diversas de temperatura, pressão e fração molar/mássica de MeOH na fase líquida e os respectivos valores calculados são reportados no Apêndice P, Tabelas P.1 a P.5, com prévia sumarização na Tabela 7.4.

Para tal, foram utilizadas 5 condições experimentais reportadas por Haghghi et al. (2009), 11 condições por Javanmardi et al. (2012), 5 por Lee, Go e Seo (2019), 15 por Mohammadi e Richon (2010) e 4 por Ng e Robinson (1985), totalizando 40 pontos comparativos.

Conforme pode-se observar, os resultados simulados concordam com os dados experimentais da literatura, com DRMP variando de 0,052 % a 6,708 % e MP equivalente a 2,590 %.

7.4.9 Considerações Gerais

Para todos os sistemas estudados, com exceção do sistema ternário $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$, não fora verificada uma tendência nos desvios, mas sim uma grande aleatoriedade em sua disposição para as diferentes condições de temperatura, pressão e/ou fração molar/mássica de componente não-aquoso.

De acordo com Lu e Sultan (2008), valores de MDRP (%) abaixo de 5 % são considerados aceitáveis. Sob essa perspectiva, os resultados comparativos supracitados permitem concluir que em sua grande maioria a modelagem termodinâmica das fases líquida e vapor utilizando-se a equação de estado cúbica SRK e a modelagem termodinâmica da água na fase sólida (hidrato) baseada nas equações de Van de Waals e Platteeuw, sob mínimos ajustes de parâmetros, foram suficientes e muito precisas na predição do equilíbrio termodinâmico para os sistemas estudados, inclusive na descrição daqueles nas quais havia pequenas concentrações do componente polar metanol.

7.5 RESULTADOS DO EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Previamente à análise dos resultados, deve-se frisar que aqueles obtidos para o equilíbrio termodinâmico pelo critério da isofugacidade serviram de base para determinação do equilíbrio de fases através da minimização da Energia de Gibbs, permitindo assim a subsequente descrição dos Gráficos 7.16 para o sistema binário metano + água, 7.17 para o sistema binário etano + água, 7.18 para o sistema binário propano + água e 7.19 para o sistema binário dióxido de carbono + água.

Para todos esses casos, ponderaram-se aleatoriamente 7 condições variadas de temperatura e pressão ao longo das extensões acima e abaixo do equilíbrio trifásico previamente calculado, contemplando assim o cálculo do equilíbrio de fases utilizando-se a segunda proposta metodológica.

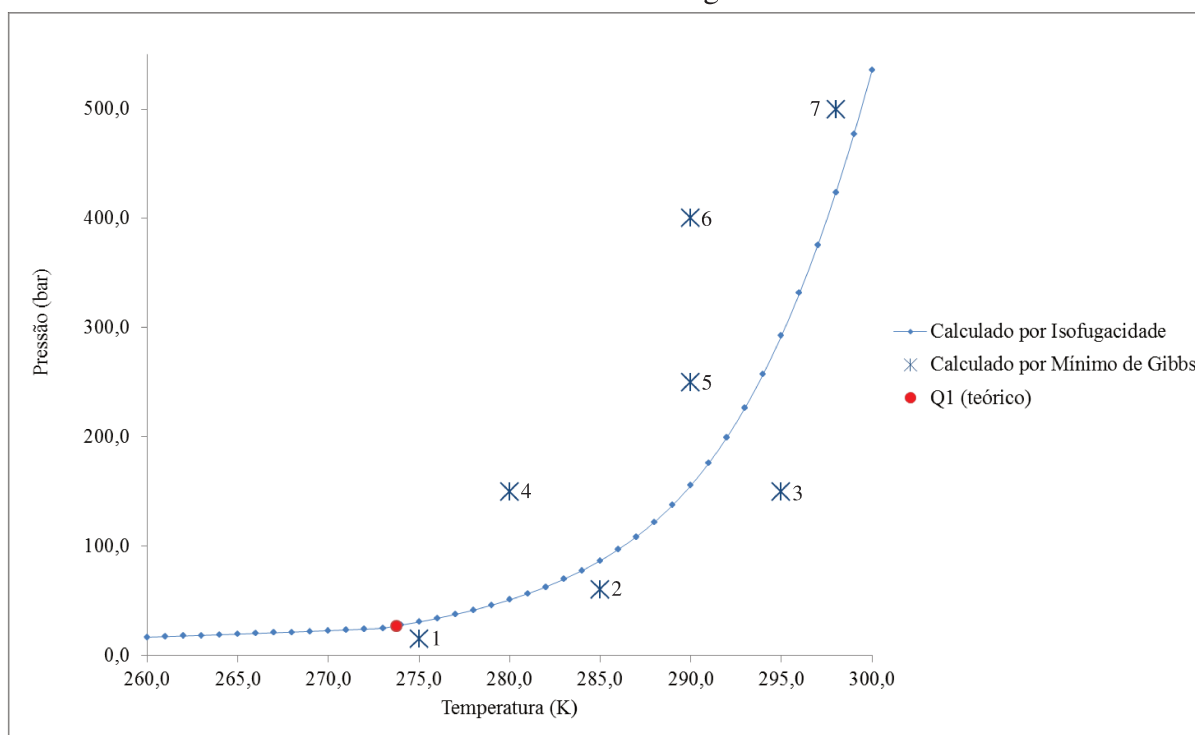
Para cada condição de temperatura e pressão investigada, que nos gráficos designam pontos geométricos, os resultados obtidos para as composições molares dos componentes distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio para os sistemas metano + água, etano + água, propano + água e dióxido de carbono + água são reportados respectivamente nas Tabelas 7.5, 7.7, 7.9 e 7.11.

O valor mínimo da Energia de Gibbs, por sua vez, bem como os valores das frações de ocupação de cada componente não-aquoso em ambas as cavidades do hidrato, são verificados nas Tabelas 7.6, 7.8, 7.10 e 7.12 respectivamente para os sistemas metano + água, etano + água, propano + água e dióxido de carbono + água.

Deve-se destacar que os cálculos utilizando o critério da minimização da Energia de Gibbs foram realizados considerando-se apenas a extensão entre os pontos Q1 e Q2 de todos os sistemas, região na qual denota-se possibilidade de coexistência de água líquida, componente não-aquoso na fase vapor e hidrato, excluindo-se, em uma primeira instância, a formação de água na fase sólida e componente não-aquoso na fase líquida.

Para fins de cálculo, considerou-se concentração equimolar total entre os componentes não-aquosos e água equivalente a 10,0 mols para cada.

Gráfico 7.16 – Diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs



Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.5 – Composições molares, nos pontos geométricos, de água e metano distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio

N.	Componente	Temperatura(K)	Pressão (bar)	Número de mols				
				Vapor	Líquido	sI - pequena	sI - grande	sI - estrutural
1	Água	275,00	15,000	0	10,00000	-	-	-
	Metano			10,00000	0	-	-	-
2	Água	285,00	60,000	0	10,00000	-	-	-
	Metano			10,00000	0	-	-	-
3	Água	295,00	150,000	0	10,00000	-	-	-
	Metano			10,00000	0	-	-	-
4	Água	280,00	150,000	0	0	-	-	10,00000
	Metano			8,33216	0	0,37030	1,29754	-
5	Água	290,00	250,000	0	0	-	-	10,00000
	Metano			8,31972	0	0,38229	1,29799	-
6	Água	290,00	400,000	0	0	-	-	10,00000
	Metano			8,299868	0	0,39984	1,30030	-
7	Água	298,00	500,000	0	0	-	-	10,00000
	Metano			8,29626	0	0,40347	1,30027	-

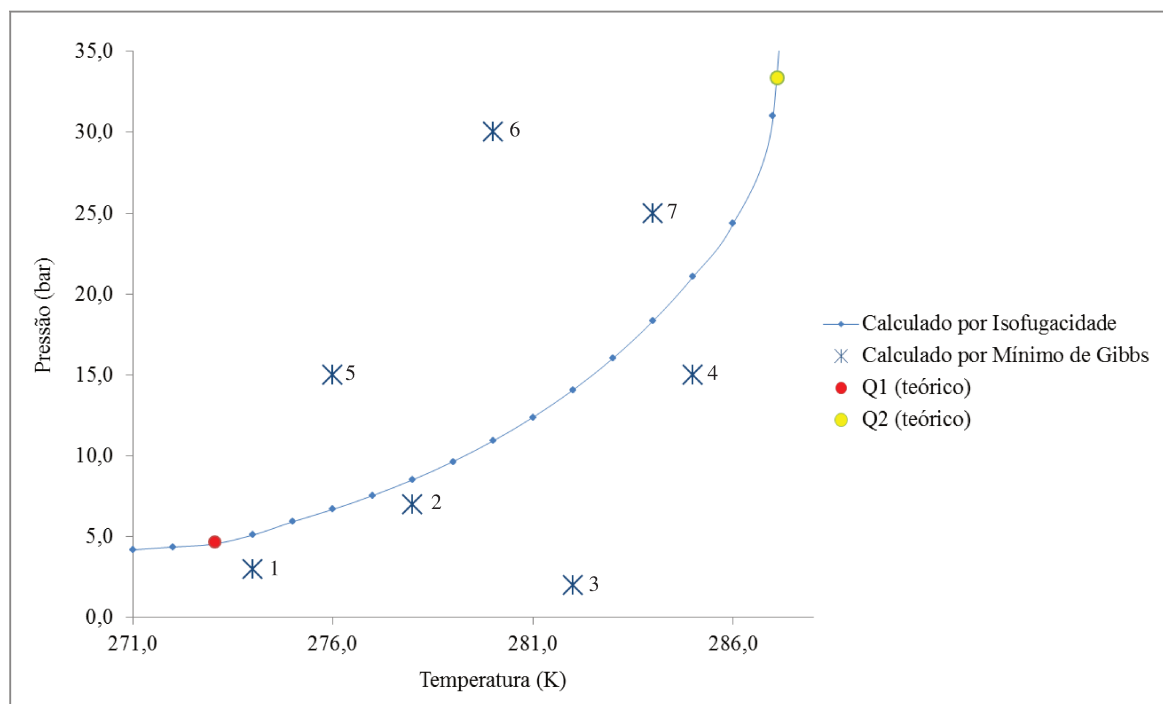
Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.6 – Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário CH₄ + H₂O

N.	G x 10 ⁻⁷ (bar.cm ³)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$
1	-2,85494	0	0
2	-2,80780	0	0
3	-2,76973	0	0
4	-2,79931	0,85170	0,99478
5	-2,76704	0,87926	0,99513
6	-2,75378	0,91962	0,99689
7	-2,72839	0,92798	0,99687

Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.17 – Diagrama de fases para o sistema $C_2H_6 + H_2O$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs



Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.7 – Composições molares, nos pontos geométricos, de água e etano distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio

N.	Componente	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Número de mols				
				Vapor	Líquido	sI - pequena	sI - grande	sI - estrutural
1	Água	274,00	3,000	0	10,00000	-	-	0
	Etano			10,00000	0	0	0	-
2	Água	278,00	7,000	0	10,00000	-	-	0
	Etano			10,00000	0	0	0	-
3	Água	282,00	2,000	0	10,00000	-	-	0
	Etano			10,00000	0	0	0	-
4	Água	285,00	15,000	0	10,00000	-	-	0
	Etano			10,00000	0	0	0	-
5	Água	276,00	15,000	0	0	-	-	10,00000
	Etano			8,70310	0	0	1,29690	0
6	Água	280,00	30,000	0	0	-	-	10,00000
	Etano			8,70102	0	0	1,29898	0
7	Água	284,00	25,000	0	0	-	-	10,00000
	Etano			8,70293	0	0	1,29707	0

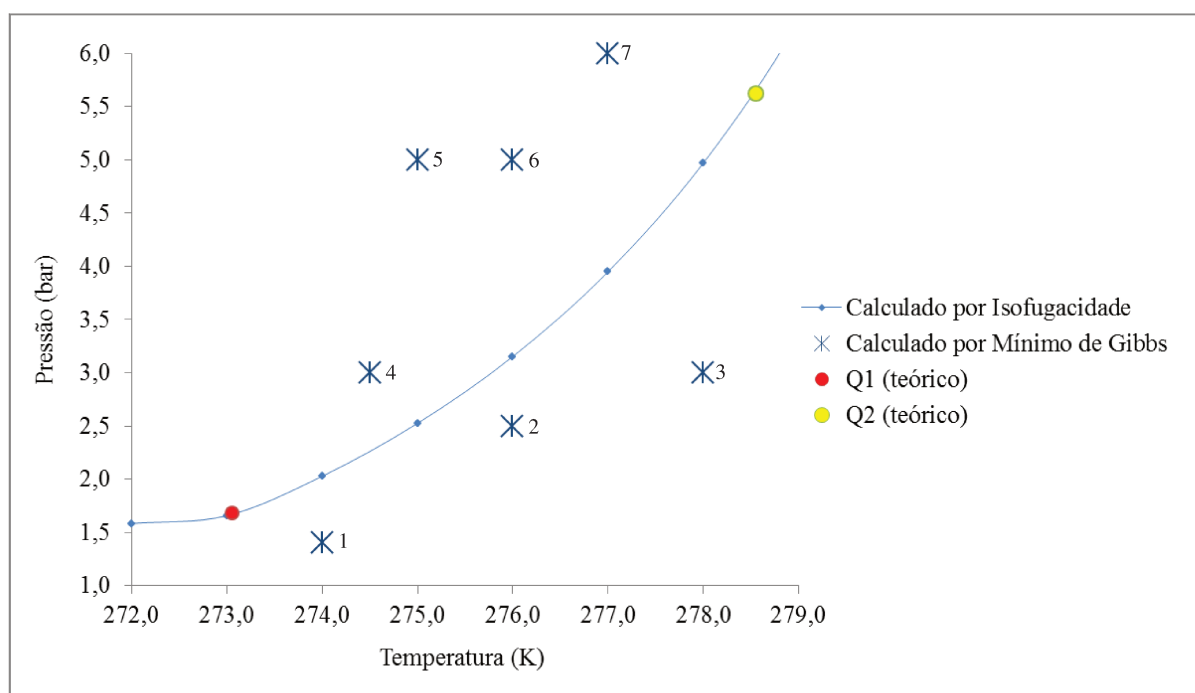
Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.8 – Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário $C_2H_6 + H_2O$

N.	$G \times 10^{-7} \text{ (bar.cm}^3\text{)}$	$\theta_{C_2H_6}^s$	$\theta_{C_2H_6}^l$
1	-2,71429	0	0
2	-2,68989	0	0
3	-2,71243	0	0
4	-2,66312	0	0
5	-2,67917	0	0,99429
6	-2,66061	0	0,99588
7	-2,65549	0	0,99442

Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.18 – Diagrama de fases para o sistema $C_3H_8 + H_2O$ e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs



Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.9 – Composições molares, nos pontos geométricos, de água e propano distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio

N.	Componente	Temperatura(K)	Pressão (bar)	Número de mols				
				Vapor	Líquido	sI - pequena	sII - grande	sII - estrutural
1	Água	274,00	1,400	0	10,00000	-	-	0
	Propano			10,00000	0	0	0	-
2	Água	276,00	2,500	0	10,00000	-	-	0
	Propano			10,00000	0	0	0	-
3	Água	278,00	3,000	0	10,00000	-	-	0
	Propano			10,00000	0	0	0	-
4	Água	274,50	3,000	0	0	-	-	10,00000
	Propano			9,41226	0	0	0,58774	0
5	Água	275,00	5,000	0	0	-	-	10,00000
	Propano			9,41209	0	0	0,58792	0
6	Água	276,00	5,000	0	0	-	-	10,00000
	Propano			9,41211	0	0	0,58789	0
7	Água	277,00	6,000	0	0	-	-	10,00000
	Propano			9,41207	0	0	0,58793	0

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.10 – Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de propano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário $C_3H_8 + H_2O$

N.	$G \times 10^{-7} \text{ (bar.cm}^3\text{)}$	$\theta_{C_3H_8}^s$	$\theta_{C_3H_8}^l$
1	-2,63835	0	0
2	-2,62284	0	0
3	-2,61606	0	0
4	-2,62134	0	0,99955
5	-2,61033	0	0,99946
6	-2,60860	0	0,99942
7	-2,60334	0	0,99947

Fonte: Próprio Autor (2019)

Gráfico 7.19 – Diagrama de fases para o sistema CO₂ + H₂O e pontos geométricos para cálculo do mínimo da Energia de Gibbs

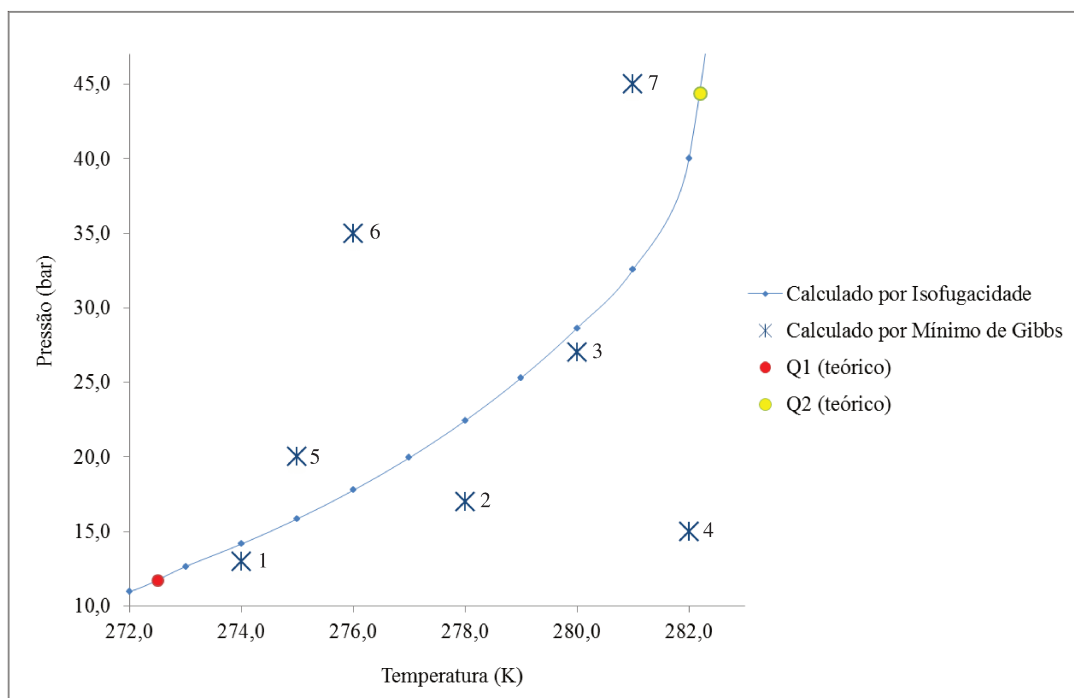


Tabela 7.11 – Composições molares, nos pontos geométricos, de água e dióxido de carbono distribuídos entre todas as fases do sistema em equilíbrio

N.	Componente	Temperatura(K)	Pressão (bar)	Número de mols				
				Vapor	Líquido	sI - pequena	sI - grande	sI - estrutural
1	Água	274,00	13,000	0	10,00000	-	-	0
	Dióxido de carbono			10,00000	0	0	0	-
2	Água	278,00	17,000	0	10,00000	-	-	0
	Dióxido de carbono			10,00000	0	0	0	-
3	Água	280,00	27,000	0	10,00000	-	-	0
	Dióxido de carbono			10,00000	0	0	0	-
4	Água	282,00	15,000	0	10,00000	-	-	0
	Dióxido de carbono			10,00000	0	0	0	-
5	Água	275,00	20,000	0	0	-	-	10,00000
	Dióxido de carbono			8,53325	0	0,17862	1,28813	-
6	Água	276,00	35,000	0	0	-	-	10,00000
	Dióxido de carbono			8,49051	0	0,21594	1,29355	-
7	Água	281,00	45,000	0	0	-	-	10,00000
	Dióxido de carbono			8,52395	0	0,18247	1,29358	-

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela 7.12 – Valor mínimo da Energia de Gibbs e valores das frações de ocupação de dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio de fases nos respectivos pontos geométricos para o sistema binário CO₂ + H₂O

N.	G x 10 ⁻⁷ (bar.cm ³)	θ _{CO₂} ^s	θ _{CO₂} ^l
1	-6,29736	0	0
2	-6,28554	0	0
3	-6,27300	0	0
4	-6,28201	0	0
5	-6,28739	0,41082	0,98757
6	-6,27631	0,49665	0,99172
7	-6,26271	0,41969	0,99174

Fonte: Próprio Autor (2019)

Os valores reportados nas Tabelas 7.5, 7.7, 7.9 e 7.11 permitem inferir que nos pontos geométricos 1 a 4, para os sistemas binários etano + água e dióxido de carbono + água, o número de mols do respectivo componente não-aquoso e água na estrutura do hidrato equivale a zero e, portanto, essa fase sólida que denota hidrato não é admitida, estando em equilíbrio apenas etano ou dióxido de carbono na fase vapor e água na fase líquida. O mesmo ocorre observando-se os pontos geométricos 1 a 3 para os sistemas binários metano + água e propano + água.

De fato, essas regiões se encontram fora da região de estabilidade do hidrato, localizando-se abaixo da extensão do equilíbrio trifásico previamente calculado pelo critério da isofugacidade, reiterando o fato de que nessa região coexistem apenas componente não-aquoso e água.

Em contrapartida, ainda analisando-se os valores reportados nas Tabelas 7.5, 7.7, 7.9 e 7.11, os pontos geométricos 5 a 7 para os sistemas binários etano + água e dióxido de carbono + água denotam existência da fase sólida (hidrato) e ausência de água na fase líquida. O mesmo ocorre observando-se os pontos geométricos 4 a 7 para os sistemas binários metano + água e propano + água.

Este resultado reitera o fato de que essa região corresponde àquela bifásica de estabilidade do hidrato, localizando-se acima da extensão do equilíbrio trifásico previamente calculado pelo critério da isofugacidade.

Para todos os casos nos quais houve formação de hidrato pode-se verificar que, considerando-se concentrações equimolares entre os componentes, toda a água do sistema é utilizada para formação de hidrato, de forma que na região bifásica de estabilidade deste sólido coexistem cristais de hidrato e componente não-aquoso.

Este fato é justificável devido à proporção entre o número de moléculas de água e componentes não-aquosos que formam cada cavidade. De acordo com os valores reportados na Tabela AN.6 no Anexo C, para cada pequena cavidade que forma estrutura do tipo I, há 46/2 moléculas de água; em contrapartida, para as grandes cavidades que formam estruturas do tipo I, há 46/6 moléculas de água. Considerando-se estruturas do tipo II, cada pequena cavidade é formada por 136/16 moléculas de água, e as grandes são formadas por 136/8 moléculas aquosas.

Assim sendo, para toda e qualquer cavidade, há um número relativamente grande de moléculas de água envolvida que formam a estrutura do cristal. Em contrapartida, de acordo com as considerações prévias realizadas por Waals e Platteeuw (1959) para desenvolvimento do modelo estatístico, cada cavidade contém apenas uma molécula de soluto encapsulada. Essa discrepância entre a quantidade de moléculas de água e soluto reitera o fato, portanto, de que todas as moléculas de água são utilizadas para formação do cristal de hidrato, e as demais moléculas do componente não-aquoso que não são encapsuladas permanecem na fase vapor, considerando-se a extensão entre os pontos Q1 e Q2.

Deve-se lembrar que as circunstâncias que determinam o equilíbrio trifásico para os sistemas binários de trabalho, previamente calculadas pelo critério da isofugacidade, não foram verificadas na metodologia da minimização da Energia de Gibbs visto que correspondem a condições extremamente específicas dentre toda a infinidade de valores possíveis de serem calculados.

7.5.1 Frações de Ocupação

Conforme reportado pelas tabelas 7.6, 7.8, 7.10 e 7.12, as frações de ocupação nos pontos geométricos 1 a 4 para os sistemas binários etano + água e dióxido de carbono + água equivalem a zero, visto que não há formação de hidrato nessa região bifásica. O mesmo ocorre ao serem verificados esses valores nos pontos geométricos 1 a 3 para os sistemas binários metano + água e propano + água.

Ao serem assumidos nos cálculos que etano e propano não são encapsulados nas pequenas cavidades dos cristais de hidratos, os valores equivalentes a 0 para os respectivos componentes nessas cavidades, reportados nas Tabelas 7.8 e 7.10, são justificáveis.

Os pontos geométricos 4 a 7 para os sistemas binários metano + água e propano + água, bem como aqueles de 5 a 7 para os sistemas binários etano + água e dióxido de carbono + água, apresentam valores diferentes de 0 para as probabilidades de oclusão do soluto nas

respectivas cavidades do hidrato visto que se encontram na região de estabilidade desses cristais.

Deve-se salientar a comparação entre alguns valores peculiares reportados propositalmente. Conforme extensivamente explanado, sob condições isotérmicas, o aumento da pressão causa o aumento das frações de ocupação, favorecendo a formação de hidratos. Esse fato é reiterado ao averiguarem-se os valores das frações de ocupação entre os pontos geométricos 5 e 6 na Tabela 7.6 para o sistema metano + água, nos quais o aumento na pressão de 250,000 bar para 400,000 bar, mantendo a temperatura de 290,00 K, ocasionou um acréscimo nos valores de $\theta_{\text{CH}_4}^s$ e $\theta_{\text{CH}_4}^l$ equivalente a 0,04036 e 0,00176, respectivamente.

Em contrapartida, sob condições isobáricas, acréscimos na temperatura repercutem em uma pequena diminuição das frações de ocupação de qualquer cavidade, desfavorecendo insignificamente a formação dos cristais, condição que pode ser averiguada ao compararem-se os pontos geométricos 5 e 6 na Tabela 7.10 para o sistema propano + água, nos quais o aumento na temperatura em 1,00 K, sob a mesma pressão de 5,000 bar, acarretou em um decréscimo de 4×10^{-5} no valor de $\theta_{\text{C}_3\text{H}_8}^l$.

7.5.2 Energia de Gibbs

Os valores pontuais da Energia de Gibbs reportados pelas Tabelas 7.6, 7.8, 7.10 e 7.12 correspondem aos respectivos valores mínimos calculados utilizando-se a metodologia proposta.

Para cada circunstância representada pelos pontos geométricos, o valor mínimo da Energia de Gibbs em relação a qualquer alteração, sob condições isotérmicas e isobáricas, designa o estado de equilíbrio estável do sistema multifásico e multicomponente.

7.5.3 Considerações Gerais

As condições de equilíbrio de fases não se limitam aos resultados reportados. O algoritmo desenvolvido é capaz de prever, para qualquer condição de temperatura, pressão e composição molar total dos componentes que compõem o sistema, a existência da fase k conforme reportado pela Equação 6.82 caso a condição restritiva por ela representada seja satisfeita. Consequentemente, para toda e qualquer circunstância estudada, o algoritmo descreve a composição molar de todos os componentes em todas as fases em equilíbrio, as

respectivas frações de ocupação quando conveniente e o valor mínimo obtido para a Energia de Gibbs.

8 CONCLUSÃO

Desenvolveu-se uma sólida avaliação das predições do equilíbrio termodinâmico de diversas misturas abrangendo os componentes dióxido de carbono, metano, etano, propano, butano, água e, em alguns casos, o inibidor metanol, cada qual constituindo diferentes sistemas de estudo e admitindo-se, em todos eles, a possibilidade da formação de hidratos.

O equilíbrio estável desses sistemas fora descrito com base nas condições plenamente estabelecidas na termodinâmica correspondentes aos critérios da isofugacidade e da minimização da Energia de Gibbs, com sólida descrição de todas as equações utilizadas.

Para tal, a modelagem termodinâmica das fases fluidas foi concretizada utilizando-se a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong. A água na fase sólida (hidrato) e os componentes não-aquosos nessa mesma fase foram descritos, por sua vez, respectivamente com base nas equações de Waals e Platteeuw e Michelsen.

As limitações intrínsecas à equação de estado e aos modelos estatísticos utilizados não prejudicaram os resultados simulados, tendo sido verificada uma grande concordância entre aqueles calculados na condição que designa equilíbrio termodinâmico do sistema investigado e os diversos dados experimentais reportados na literatura, permitindo assim afirmar que esses modelos foram suficientes para descrever satisfatoriamente todas as fases do sistema.

Para os sistemas binários metano + água, etano + água, propano + água, isobutano + água e dióxido de metano + água, considerando-se as condições de equilíbrio calculadas pelo critério da isofugacidade, as médias percentuais dos desvios relativos das pressões (MP %) em relação aos dados experimentais disponíveis na literatura foram 2,015 %, 1,484%, 2,111 %, 2,283 % e 7,356 %, respectivamente. Considerando-se apenas a região livre da influência de todas as fases condensadas altamente incompressíveis para a mistura dióxido de carbono + água, esse desvio caiu para 3,549 %.

Os resultados obtidos para os sistemas ternários metano + etano + água, metano + dióxido de carbono + água e o sistema metano + água sob influência do inibidor metanol, por sua vez, apresentaram MP correspondentes a, respectivamente, a 3,053 %, 2,605 % e 2,590 %.

Verificou-se também a consolidação do critério da isofugacidade para determinação da condição de equilíbrio químico que, em conjunto com os critérios de equilíbrio térmico e mecânico, satisfaz o equacionamento para determinação do equilíbrio

termodinâmico de todos os sistemas, reiterando a eficácia do procedimento numérico utilizado com auxílio do Microsoft Excel.

Em termos das frações de ocupação dos componentes não-aquosos encapsulados nas cavidades dos hidratos, realizou-se um amplo estudo relacionado à influência da variação das condições de temperatura e pressão sob esses valores em toda a extensão de trabalho, na qual os componentes se encontram em diferentes estados físicos. Em suma, sob condições isobáricas, diminuição na temperatura repercutiu em um pequeno aumento das frações de ocupação das cavidades e, em condições isotérmicas, o aumento da pressão causou maiores valores de frações de ocupação.

Para os sistemas ternários, estudou-se também amplamente o favorecimento de determinado componente não-aquoso pela melhor ocupação das estruturas dos hidratos e a correspondente dependência às variações de temperatura e pressão. Para o sistema metano + etano + água, o aumento gradual dos valores de temperatura e pressão favoreceu um maior encapsulamento das moléculas de metano em relação às moléculas de etano pelas pequenas cavidades dos hidratos, desfavorecendo concomitantemente a ocupação das moléculas de etano nas grandes cavidades. Para o sistema metano + dióxido de carbono + água, por sua vez, o aumento das condições de temperatura e pressão favoreceu a ocupação das moléculas de metano nas pequenas cavidades e das moléculas de dióxido de carbono nas grandes cavidades, desfavorecendo, conseqüentemente, o encapsulamento das moléculas de dióxido de carbono nas pequenas cavidades e daquelas de metano nas grandes cavidades.

O critério referente à minimização da Energia de Gibbs, por sua vez, complementara a metodologia referente à isofugacidade, contemplando e descrevendo, dessa forma, as condições de equilíbrio de fases nas extensões acima e abaixo do equilíbrio trifásico previamente calculado, regiões bifásicas respectivamente de estabilidade do hidrato e externas à influência da formação desses cristais.

Essa segunda metodologia, acoplada ao algoritmo GRG e utilizando-se o *software* GAMS, tornou factível a predição do equilíbrio de fases ao garantir matematicamente a obtenção do ótimo local, adequado neste trabalho para determinação da função objetivo relacionada ao valor da Energia de Gibbs. Deve-se frisar que esse procedimento numérico apresentara-se menos complexo quando comparado àquele desenvolvido para o critério da isofugacidade.

Os resultados obtidos por essa metodologia reiteraram a propriedade não-estequiométrica dos hidratos. Ao serem consideradas concentrações equimolares e equivalentes a 10,0000 mols entre os componentes, as simulações asseguraram que toda a

água do sistema fosse utilizada para a formação estrutural do hidrato e o excesso de componente não-aquoso permanecesse na fase vapor, designando assim uma das regiões de equilíbrio bifásico.

Os algoritmos formulados para ambas as metodologias não se limitam aos resultados reportados, sendo capazes de descrever o equilíbrio de fases dos sistemas abordados sob distintas condições de temperatura, pressão e/ou especificação da composição de determinado componente, tornando factível sua utilização não apenas na área acadêmica, mas em um campo industrial altamente aplicável.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para o aprimoramento do projeto de pesquisa e a obtenção de resultados ainda mais acurados, sugerem-se as seguintes propostas para que trabalhos futuros possam concretizá-las adequadamente, dando continuidade à temática:

- a) utilização dos parâmetros de Kihara para cálculo da função potencial $\omega(r)$ e subsequente determinação da Constante de Langmuir;
- b) ampliação da faixa de temperatura e pressão sob investigação;
- c) utilização de regras de mistura mais robustas, a exemplo da regra proposta por Huron e Vidal;
- d) utilização de equações de estado mais robustas, a exemplo de PC-SAFT ou equações semi-empíricas de ordem superior;
- e) estudos mais aprofundados a respeito da estabilização dos hidratos no sistema ternário metano + etano + água;
- f) ampliação dos estudos acerca da influência de diversos promotores e inibidores de hidratos;
- g) contemplação de um número superior a 2 componentes que descrevam o sistema estudado utilizando-se a metodologia referente à minimização da Energia de Gibbs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIE, J.; CARPENTIER, J. Generalization of the Wolfe Reduced Gradient Method to the Case of Nonlinear Constraints. In: OPTIMIZATION, R. Fletcher, 1968, Inglaterra. *Anais...* Keele: Universidade de Keele, 1968, p.37-47.
- ABALA, I. et al. Experimental Density and PC-SAFT Modeling of Biofuel Mixtures (DBE + 1-Heptanol) at Temperatures from (298.15 to 393.15) K and at Pressures up to 140 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.131, p.269-285, abr. 2019.
- ABAY, H. *Kinetics of Gas Hydrate Nucleation and Growth*. 2011. 126 f. Tese (Doutorado) – Universidade de Stavanger, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Stavanger, 2011.
- ADACHI, Y.; LU, B. C. Y.; SUGIE, H. A Four-Parameter Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.11, n.1, p.29-48, dez. 1983.
- ADISASMITO, S.; FRANK, R. J.; SLOAN, E. D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.36, n.1, p.68-71, jan. 1991.
- AEGEA. *AEGEA – Mercado de Saneamento*, c2019. Dados da maior empresa de saneamento do segmento privado no país. Disponível em: <<http://ri.aegea.com.br/a-aegea/mercado-de-saneamento/>>. Acesso em: 06 ago. 2019.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Atlas de Energia Elétrica do Brasil*. 3.ed. Brasília: Aneel, 2008.
- ALVES, R. M. B. *Equações de Estado não-Cúbicas – Aplicação em Cálculos de Processo*. 1998. 168 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 1998.
- ANDERSSON, V. et al. Gas Hydrates for Deep Ocean Storage of CO₂ – Novel Technology for Utilising Hydrates for Transport of CO₂. In: RUBIN, E. S. et al. *Greenhouse Gas Control Technologies: Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. 1.ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2005. p.1487-1492.
- ARORA, A.; CAMEOTRA, S. S.; BALOMAJUMDER, C. Natural Gas Hydrate as an Upcoming Resource of Energy. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology*, v.6, n.1, id.1000199, dez. 2014.
- ASHOUR, I. et al. Applications of Equations of State in the Oil and Gas Industry. In: PIRAJÁN, J. C. M. *Thermodynamics: Kinetics of Dynamic Systems*. 22.ed. Venezuela: IntechOpen, 2011. p.165-178.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. *Physical Chemistry*. 8.ed. Nova Iorque: Oxford University Press, 2006.
- AUGER, E. et al. Equilibrium Data and GC-PC SAFT Predictions for Furanic Extraction. *Fluid Phase Equilibria*, v.430, p.57-66, dez. 2016.

ÁVILA, R. *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP*, 2015. Sumário geológico e setores em oferta para a décima terceira rodada de licitações. Disponível em:

<http://rodadas.anp.gov.br/arquivos/Round_13/areas_oferecidas_r13/Sumarios_Geologicos/Sumario_Geologico_Bacia_Espirito_Santo_R13.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2018.

AVLONITIS, D. A. *Thermodynamics of Gas Hydrate Equilibria*. 1992. 202 f. Tese (Doutorado) – Universidade Heriot-Watt, Departamento de Engenharia de Petróleo, Edimburgo, 1992.

AVLONITIS, D. A. The Determination of Kihara Potential Parameters from Gas Hydrate Data. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.8, p.1161-1173, abr. 1994.

AVLONITIS, D. A.; DANESH, A.; TODD, A. C. Prediction of VL and VLL Equilibria of Mixtures Containing Petroleum Reservoir Fluids and Methanol With a Cubic EoS. *Fluid Phase Equilibria*, v.94, p.181-216, mar. 1994.

BABAKHANI, S. M. et al. A New Approach of Studying Mixed Gas Hydrates Involving Propane at Non-Equilibrium Conditions and Final State: An Experimental Study and Modeling. *Chemical Engineering Science*, v.176, p.150-160, abr. 2018.

BABU, P. et al. A Review of Clathrate Hydrate Based Desalination To Strengthen Energy–Water Nexus. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v.6, n.7, p.8093-8107, maio 2018.

BAI, Y.; BAI, Q. *Subsea Engineering Handbook*. 1.ed. Burlington: Gulf Professional Publishing, 2012.

BAI, Y.; BAI, Q. *Subsea Pipelines and Risers*. 1.ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2005.

BALIBAR, S. Energy Transitions after COP 21 and 22. *Comptes Rendus Physique*, v.18, n.7-8, p.479-487, set./out. 2017.

BARKAN, E. S.; SHEININ, D. A. A General Technique for the Calculation of Formation Conditions of Natural Gas Hydrates. *Fluid Phase Equilibria*, v.86, p.111-136, jul. 1993.

BATES, D. B.; WATTS, D. G. *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. 1.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1988.

BERMEJO, M. D.; MARTÍN, A.; COCERO, M. J. Application of the Anderko–Pitzer EoS to the Calculation of Thermodynamic Properties of Systems Involved in the Supercritical Water Oxidation Process. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.42, n.1, p.27-35, ago.2007.

BHAWANGIRKAR, D. R.; ADHIKARI, J.; SANGWAI, J. S. Thermodynamic Modeling of Phase Equilibria of Clathrate Hydrates Formed from CH₄, CO₂, C₂H₆, N₂ and C₃H₈, with Different Equations of State. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.117, p.180-192, fev. 2018.

BIDLE, K. A.; KASTNER, M.; BARLETT, D. H. A Phylogenetic Analysis of Microbial Communities Associated with Methane Hydrate Containing Marine Fluids and Sediments in

the Cascadia Margin (ODP Site 892B). *FEMS Microbiology Letters*, v.177, n.1, p.101-108, ago. 1999.

BOEING, G. Visual Analysis of Nonlinear Dynamical Systems: Chaos, Fractals, Self-Similarity and the Limits of Prediction. *Systems*, v.4, n.4, id.37, nov. 2016.

BOGATU, C. et al. Modelling Fluid Phase Equilibria in the Binary System Trifluoromethane + 1-Phenylpropane. *Fluid Phase Equilibria*, v.428, p.190-202, nov. 2016.

BOWMAN, J. The Greenhouse Effect. *Land Use Policy*, v.7, n.2, p.101-108, abr. 1990.

BP PIC. *BP Statistical Review of World Energy*, 2008. The review is one of the most widely respected and authoritative publications in the field of energy economics. Disponível em: <http://large.stanford.edu/publications/power/references/docs/statistical_review_of_world_energy_full_review_2008.pdf>. Acesso em: 26 dez. 2018.

BP PIC. *BP Statistical Review of World Energy*, 2013. The review is one of the most widely respected and authoritative publications in the field of energy economics. Disponível em: <<http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/lim1/docs/bpreview.pdf>>. Acesso em: 01 mar. 2019.

BRADSHAW, R. W. et al. *Desalination Utilizing Clathrate Hydrates (LDRD Final Report)*. Albuquerque: Sandia National Laboratories, jan. 2008. Report No.: SAND2007-6565 Contract No.: DE-AC04-94-AL85000. Patrocinado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.

BUFFETT, B. A.; ZATSEPINA, O. Y. Metastability of Gas Hydrate. *Geophysical Research Letters*, v.26, n.19, p.2981-2984, out. 1999.

BULEIKO, V. M.; GRIGORIEV, B. A.; MENDOZA, J. Calorimetric Investigation of Hydrates of Pure Isobutane and iso- and normal Butane Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.462, p.14-24, abr. 2018.

BUNN, A.; HAILWOOD, M. Fire and Explosion of LPG Tanks at Feyzin, France. *Loss Prevention Bulletin*, v.251, p.11-13, out.2016.

BURHEIM, O. S. *Engineering Energy Storage*. 1.ed. Cambridge: Academic Press, 2017.

CABALLERO, D. M. Y.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic Simulation of Transesterification Reaction by Gibbs Energy Minimization. *Fluid Phase Equilibria*, v.341, p.12-22, mar. 2013.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics*. 1.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1960.

CAMACHO, J. et al. PC-SAFT Thermodynamics of EVA Copolymer – Solvent Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.449, p.10-17, out. 2017.

CAO, Z. et. al. Molecular Computations Using Robust Hydrocarbon-Water Potentials for Predicting Gas Hydrate Phase Equilibria. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.105, n.44, p.10950-10960, out. 2001.

CARNEIRO, R. S. *Métodos de Resolução de Equações do Terceiro Grau*. 2015. 67 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Tocantins, Programa de Mestrado Profissional em Matemática, Palmas, 2015.

CARROLL, J. *Natural Gas Hydrates: A Guide for Engineers*. 1.ed. San Diego: Elsevier Science & Technology Books, 2002.

CAVIN, L. *Freshwater Fishes: 250 Million Years of Evolutionary History*. 1.ed. Londres: ISTE Press, 2017.

CHARIN, R. M.; SUM, A. K. Steady-State and Transient Studies of Gas Hydrates Formation in Non-emulsifying Oil Systems. *Energy & Fuels*, v.31, n.3, p.2548-2556, jan. 2017.

CHEN, G. J.; GUO, T. M. A New Approach to Gas Hydrate Modelling. *Chemical Engineering Journal*, v.71, n.2, p.145-151, dez. 1998.

CHONG, Z. R. et al. Review of Natural Gas Hydrates as an Energy Resource: Prospects and Challenges. *Applied Energy*, v.162, p.1633-1652, jan. 2016.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor–Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Critical Temperatures, Volumes, and Pressures of Nonpolar Mixtures. *AIChE Journal*, v.13, n.6, p.1107-1113, nov. 1967.

CLAYPOOL, G. E.; PRESLEY, B. J.; KAPLAN, I. R. S. Gas Analyses in Sediment Samples from Legs 10, 11, 13, 14, 15, 18, and 19. *Deep Sea Drilling Project*, v.19, p.879-884, jun. 1973.

CLENNELL, M. B. Hidrato de Gás Submarino: Natureza, Ocorrência e Perspectivas para Exploração na Margem Continental Brasileira. *Revista Brasileira de Geofísica*, v.18, n.3, p.397-409, 2000.

CLEVELAND, C.; MORRIS, C. *Dictionary of Energy*. 2.ed. Amsterdã: Elsevier Science & Technology, 2014.

CLEVELAND, H. et al. *Human Choice: The Genetic Code for Social Development*. 1.ed. Minneapolis: The World Academy of Art & Science, 1999.

COCHRAN, S.; GUDIMETLA, R. Hydrate Management: It's Importance to Deepwater Gas Development Success. *World Oil*, v. 225, p.55-61, 2004.

CONCA, J. Non Zero Natural Gas Plant – The Game Changer. *Forbes*, 31 jul. 2019.

Disponível em:

<<https://www.forbes.com/sites/jamesconca/2019/07/31/net-zero-natural-gas-plant-the-game-changer/#5900f3eb1de2>>. Acesso em: 16 ago. 2019.

CORAZZA, M. L. *Termodinâmica de Soluções*. 1995. 92p. Apostila.

CORAZZA, M. L.; FOUAD, W. A.; CHAPMAN, W. G. PC-SAFT Predictions of VLE and LLE of Systems Related to Biodiesel Production, v.416, p.130-137, maio 2016.

CRAGG, B. A. et al. Bacterial Populations and Processes in Sediments Containing Gas Hydrates (ODP Leg 146: Cascadia Margin). *Earth and Planetary Science Letters*, v.139, n.3-4, p.497-507, abr. 1996.

CRISPO, J. S. R.; LANG, F.; SERVIO, P. The Importance of Liquid Phase Compositions in Gas Hydrate Modeling: Carbon Dioxide–Methane–Water Case Study. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.68, p.153-160, jan. 2014.

CUI, J. et al. Fundamental Mechanisms and Phenomena of Clathrate Hydrate Nucleation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, jan. 2019. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.12.016.

DANESH, A. 4 – Equations of State. *Developments in Petroleum Science*, v.47, p.129-166, maio 1998.

DANESH, A.; XU, D. H.; TODD, A. C. Comparative Study of Cubic Equations of State for Predicting Phase Behaviour and Volumetric Properties of Injection Gas-Reservoir Oil Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.63, n.3, p.259-278, maio 1991.

DAVIDSON, D. W.; RATCLIFFE, C. I.; RIPLEE, J. A. ²H and ¹³C NMR Study of Guest Molecule Orientation in Clathrate Hydrates. *Journal of Inclusion Phenomena*, v.2, n.1-2, p.239-247, mar. 1984.

DAVY, H. The Bakerian Lecture: On Some of the Combinations of Oxymuriatic Gas and Oxygen, and on the Chemical Relations of These Principles, to Inflammable Bodies. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v.101, p.1-35, nov. 1810.

DEATON, W. M.; FROST, E. M. *Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipe Lines*. Texas: Helium Research Center, jul. 1946. Report. No.: BM-Mon-8. Patrocinado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.

DHOLABHAI, P. D.; BISHNOI, P. R. Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions Mixtures of Methane and Carbon Dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.39, n.1, p.191-194, jan. 1994.

DHOLABHAI, P. D.; PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R. Carbon Dioxide Hydrate Equilibrium Conditions in Aqueous Solutions Containing Electrolytes and Methanol Using a New Apparatus. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.35, n.3, p.819-823, mar. 1996.

DHOLABHAI, P. D.; PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R. Equilibrium Conditions for Hydrate from Binary Mixtures of Methane and Carbon Dioxide in the Presence of Electrolytes, Methanol and Ethylene Glicol. *Fluid Phase Equilibria*, v.141, n.1-2, p.235-246, dez. 1997.

DIAMANTONIS, N. I. et al. Thermodynamic and Transport Property Models for Carbon Capture and Sequestration (CCS) Processes With Emphasis on CO₂ Transport. *Chemical Engineering Research and Design*, v.91, n.10, p.1793-1806, out. 2013.

DICKENS, G. R.; HUNT, M. S. Q. Methane Hydrate Stability in Seawater. *Geophysical Research Letters*, v.21, n.19, p.2115-2118, set. 1994.

DOOSE, P. R. et al. Interstitial Gas Analysis of Sediment Samples from Site 368 and Hole 369A. *Deep Sea Drilling Project*, v.41, p.861-863, maio 2007.

DRUD, A. CONOPT: A GRG Code for Large Sparse Dynamic Nonlinear Optimization Problems. *Mathematical Programming: Series A and B*, v.31, n.2, p.153-191, jun. 1985.

DU, Y.; GUO, T. M. Prediction of Hydrate Formation for Systems Containing Methanol. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.4, p.893-900, 1990.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, T. F. E.; LASDON, L. S. *Optimization of Chemical Process*. 2.ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2001.

EIKELAND, E.; SPACKMAN, M. A.; IVERSEN, B. B. Quantifying Host-Guest Interaction Energies in Clathrates of Dianin's Compound. *Crystal Growth & Design*, v.16, n.12, p.6858-6866, out. 2016.

ENGLEZOS, P. Clathrate Hydrate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.32, n.7, p.1251-1274, jul. 1993.

ERDOGMUS, M.; ADEWUMI, M. A. A modified Equation of State for Gas-Condensate Systems. In: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS, Eastern Regional Meeting, 2000, Estados Unidos. *Anais...* Morgantown: Universidade da Virgínia Ocidental, 2000. id.65632-MS.

ETTER, D. O.; KAY, W. B. Critical Properties of Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons. *Journal of Chemistry Engineering*, v.6, n.3, p.409-414, jul. 1961.

EVANS, D. F.; RICHARDS, R. E. Energies of Interaction and Other Properties of Clathrate Compounds. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v.223, n.1153, p.238-250, abr. 1954.

FAN, S. S.; GUO, T. M. Hydrate Formation of CO₂-Rich Binary and Quaternary Gas Mixtures in Aqueous Sodium Chloride Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.44, n.4, p.829-832, jun. 1999.

FAUCETTE, W. M. A Geometric Interpretation of the Solution of the General Quartic Polynomial. *The American Mathematical Monthly*, v.103, n.1, p.51-57, jan. 1996.

FEELEY, T. J. et al. Water: A Critical Resource in the Thermoelectric Power Industry. *Energy*, v.33, n.1, p.1-11, jan. 2008.

FERRARIS, G. B. ; MANENTI, F. *Fundamentals and Linear Algebra for the Chemical Engineer: Solving Numerical Problems*. 1.ed. Weinheim: Wiley-VHC, 2010.

FINK, J. K. *Guide to the Practical Use of Chemicals in Refineries and Pipelines*. 1.ed. Amsterdã: Gulf Professional Publishing, 2016.

FONTANA, R. L.; FREITAS, A. M. Hydrates Offshore Brazil. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v.715, n.1, p.106-113, dez. 2006.

FORCRAND, R. L'Hydrate de Xenon. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v.181, p.15-17, jul. 1925.

FORCRAND, R. Sur les Hydrates de Krypton et d'Argon. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v.176, p.355-358, 1923.

FORCRAND, R.; THOMAS, S. Sur la Formation des Hydrates Mixtes de l'Acetylene et de Quelques Autres Gaz. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v.125, p.109-111, 1897.

FORERO, L. A.; VELÁSQUEZ, J. A. A Modified Patel–Teja Cubic Equation of State: Part I – Generalized Model for Gases and Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, v.342, p.8-22, mar. 2013.

FRAY, N. et al. Equilibrium Data of Methane, Carbon Dioxide, and Xenon Clathrate Hydrates below the Freezing Point of Water. Applications to Astrophysical Environments. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.55, n.10, p.5101-5108, set. 2010.

FREER, E. M.; SLOAN, E. D. An Engineering Approach to Kinetic Inhibitor Design Using Molecular Dynamics Simulations. *Annals of the New York Academy of Sciences*, v.912, n.1, p.651-657, jan. 2006.

FREITAS, A. C. D.; GUIRARDELLO, R. Thermodynamic Characterization of Hydrocarbon Synthesis from Syngas Using Fischer-Tropsch Type Reaction. *Chemical Engineering Transactions*, v.43, p.1831–1836, 2015.

FUKUMOTO, K. et al. Hydrate Formation Using Water Spraying in a Hydrophobic Gas: a Preliminary Study. *AIChE Journal*, v.47, n.8, p.1899-1904, jul. 2001.

GAARDER, C. *Cristallization of Mechanical Pulp Mill Effluents Through Hydrate Formation for the Recovery of Water*. 1993. 149 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade da Colúmbia Britânica, Faculdade de Estudos de Pós-Graduação, Vancouver, 1993.

GALLOWAY, T. J. et al. Experimental Measurement of Hydrate Numbers for Methane and Ethane and Comparison with Theoretical Values. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.9, n.2, p.237-243, maio 1970.

GAMS DEVELOPMENT CORPORATION. *GAMS: The Solver Manuals*. Washington: GAMS Development Corporation, 2012.

GAMS. *GAMS Development Corporation*, [201-]. General information on using GAMS solvers. Disponível em: <<https://www.gams.com/24.8/docs/solvers/index.html>>. Acesso em: 07 ago. 2019.

GÁS Natural Veicular. *Petrobras*, c2014. Disponível em: <<http://www.br.com.br/pc/produtos-e-servicos/para-seu-veiculo/gas-natural-veicular>>. Acesso em: 06 maio 2019.

GAYET, P. et al. Experimental Determination of Methane Hydrate Dissociation Curve up to 55MPa by Using a Small Amount of Surfactant as Hydrate Promoter. *Chemical Engineering Science*, v.60, n.21, p.5751-5758, nov. 2005.

- GHANBARI, M.; AHMADI, M.; LASHANIZADEGAN, A. A Comparison Between Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Cubic Equations of State from Modification Perspective. *Cryogenics*, v.84, p.13-19, jun. 2017.
- GHODERAO, P. N. P.; DALVI, V. H.; NARAYAN, M. A Five-Parameter Cubic Equation of State for Pure Fluids and Mixtures. *Chemical Engineering Science: X*, v.3, id.100026, ago. 2019a.
- GHODERAO, P. N. P.; DALVI, V. H.; NARAYAN, M. A Four Parameter Cubic Equation of State with Temperature Dependent Covolume Parameter. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.27, n.5, p.1132-1148, maio 2019b.
- GIAVARINI, C.; HESTER, K. *Gas Hydrates: Immense Energy Potential and Environmental Challenges*. 1.ed. Nova Iorque: Springer, 2011.
- GLASS, M.; MITSOS, A. Thermodynamic Analysis of Formulations to Discriminate Multiple Roots of Cubic Equations of State in Process Models. *Computer & Chemical Engineering*, v.106, p.407-420, nov. 2017.
- GLEICK, P. H. et al. *The World's Water 2006–2007: The Biennial Report on Freshwater Resources*. 2006-2007ed. Washington: Island Press, 2006.
- GOW, A. S.; ALKHALDI, S.; DEMIR, S. Cubic and Quartic Hard-Sphere and Lennard-Jones Chain Equations of State as Foundations for Complex Fluid Modeling. *Fluid Phase Equilibria*, v.339, p.1-15, ago. 2015.
- GREENLEE, L. F. et al. Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges. *Water Research*, v.43, n.9, p.2317-2348, maio 2009.
- GROVE, J. W. Some Comments on Thermodynamic Consistency for Equilibrium Mixture Equations of State. *Computers & Mathematics with Applications*. v.78, n.2, p.582-597, jul. 2019.
- GUDMUNDSSON, J. S.; BORREHAUG, A. Frozen Hydrate for Transport of Natural Gas. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NATURAL GAS HYDRATE, 2., 1996, França. *Anais...* Toulouse: [s.l.], 1996. p.415-422.
- GUDMUNDSSON, J. S.; PARLAKTUNA, M.; KHOKHAR, A. A. Storage of Natural Gas as Frozen Hydrate. *SPE Production & Facilities*, v.9, n.1, p.69-73, fev. 1994.
- GUGGENHEIM, E. A. *Thermodynamics: an Advanced Treatment for Chemists and Physicists*. 2.ed. Amsterdã: North Holland Publishing Company, 1950.
- GUO, R. *Understanding the Chinese Economies*. 1.ed. Oxford: Academic Press, 2013.
- HACHIKUBO, A. et al. Phase Equilibrium Studies on Gas Hydrates Formed from Various Guest Molecules and Powder Ice. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GAS HYDRATE, 4., 2002, Japão. *Anais...* Yokohama: Simpósio de Yokohama, 2002. p.357-360.

- HAGHIGHI, H. et al. Phase Equilibria for Petroleum Reservoir Fluids Containing Water and Aqueous Methanol Solutions: Experimental Measurements and Modelling Using the CPA Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.278, n.1-2, p.109-116, abr. 2009.
- HALWAGI, M. M. E. *Process Integration*. 1.ed. Amsterdã: Academic Press, 2006.
- HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.26, n.8, p.851-855, ago. 1934.
- HANDA, Y. P.; TSE, J. S. Thermodynamic Properties of Empty Lattices of Structure I and Structure II Clathrate Hydrates. *Journal of Physical Chemistry*, v.90, n.22, p.5917-5921, out. 1986.
- HE, M. et al. Prediction of the Critical Properties of Mixtures Based on Group Contribution Theory. *Journal of Molecular Liquids*, v.271, p.313-318, dez. 2018a.
- HE, T. et al. A Novel Conceptual Design of Hydrate Based Desalination (HyDesal) Process by Utilizing LNG Cold Energy. *Applied Energy*, v.222, p.13-24, abr. 2018b.
- HEAT, G.A. et al. Harmonization of Initial Estimates of Shale Gas Life Cycle Greenhouse Gas Emissions for Electric Power Generation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v.111, n.31, p.E3167–E3176, ago. 2014.
- HENDERSON, N. et al. Calculation of Critical Points of Thermodynamic Mixtures with Differential Evolution Algorithms. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.49, p.1872-1882, jan. 2010.
- HENRIET, J. P.; MIENERT, J. *Gas Hydrates: Relevance to World Margin Stability and Climate Change*. 1.ed., Londres: Geological Society of London, 1998.
- HESTER, K. C.; BREWER, P. G. Clathrate Hydrates in Nature. *Annual Review of Marine Science*, v.1, p.303-327, jan. 2009.
- HEUVEL, M. M. M. V.; PETERS, C. J.; ARONS, J. S. Gas Hydrate Phase Equilibria for Propane in the Presence of Additive Components. *Fluid Phase Equilibria*, v.193, n.1-2, p.245-259, jan. 2002.
- HEUVEL, M. M. M. V.; WITTEMAN, R.; PETERS, C. J. Phase Behaviour of Gas Hydrates of Carbon Dioxide in the Presence of Tetrahydropyran, Cyclobutanone, Cyclohexane and Methylcyclohexane. *Fluid Phase Equilibria*, v.182, n.1-2, p.97-110, jun. 2001.
- HILLIER, F. S.; LIEBERMAN, G. J. *Introduction to Mathematical Programming*. 2.ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995.
- HIRAI, H. et al. Structural Changes and Preferential Cage Occupancy of Ethane Hydrate and Methane Ethane Mixed Gas Hydrate Under Very High Pressure. *The Journal of Chemical Physics*, v.129, n.22. id.224503, dez. 2008.

HOLDER, G. D.; GODBOLE, S. P. Measurement and Prediction of Dissociation Pressures of Isobutane and Propane Hydrates Below the Ice Point. *AIChE Journal*, v.28, n.6, p.930-934, nov. 1982.

HOLDER, G. D.; GRIGORIOU, G. C. Hydrate Dissociation Pressures of (Methane Ethane Water). Existence of a Locus of Minimum Pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.12, n.11, p.1093-1104, nov. 1980.

HOLDER, G. D.; HAND, J. H. Multiple-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures. *AIChE Journal*, v.28, n.3, p.440-447, maio 1982.

HOLDER, G.; MOKKA, L. P.; WARZINSKI, R. P. Formation of Gas Hydrates from Single-Phase Aqueous Solutions. *Chemical Engineering Science*, v.56, n.24, p.6897-6903, dez. 2001.

HOLDMAN, J. Natural Gas Explosion Reported Near Tioga. *Bakken News*, 11 fev. 2014. Disponível em: <https://bismarcktribune.com/bakken/natural-gas-explosion-reported-near-tioga/article_d4f90b48-9333-11e3-a757-0019bb2963f4.html>. Acesso em: 15 jan. 2019.

HOW Much More Will Earth Warm? *NASA Earth Observatory*, 2010. Disponível em: <<https://earthobservatory.nasa.gov/features/GlobalWarming/page5.php>>. Acesso em: 20 jan. 2019.

HUANG, C. P.; FENNEMA, O.; POWRIE, W. D. Gas Hydrates in Aqueous-Organic Systems: I. Preliminary Studies. *Cryobiology*, v.2, n.3, p.109-115, nov./dez. 1965.

HUANG, C. P.; FENNEMA, O.; POWRIE, W. D. Gas Hydrates in Aqueous-Organic Systems: II. Concentration by Gas Hydrate Formation. *Cryobiology*, v.2, n.5, p.240-245, mar./abr. 1966.

HURAI, V. et al. *Geofluids: Developments in Microthermometry, Spectroscopy, Thermodynamics, and Stable Isotopes*. 1.ed. Amsterdã: Elsevier, 2015.

HURON, M. J.; VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v.3, n.4, p.255-271, 1979.

HUYEN, N.; JOHN, V. T.; REED, W. F. Characteristics of Protein-Containing Reversed Micelles Subjected to Clathrate Hydrate Formation Conditions. *The Journal of Chemical Physics*, v.95, n.3, p.1467-1471, fev. 1991.

IKEDA, T. et al. Distortion of Host Lattice in Clathrate Hydrate as a Function of Guest Molecule and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry A*, v.104, n.46, p.10623-10630, out. 2000.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Electricity Statistics*, 2019. Detailed, comprehensive annual data on electricity and heat. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/electricity/>>. Acesso em: 16 abr. 2019.

IPCC. *Climate change 2001: Synthesis report*, 2001. A Contribution of Working Groups I, II, and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

Disponível em: <https://www.ess.uci.edu/researchgrp/prather/files/2001IPCC_SyR-Watson.pdf>. Acesso em: 06 fev. 2019.

ISTOMIN, V. et al. Metastability in Gas Hydrates Formation and Decomposition. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GAS HYDRATES, 7., 2011, Escócia. *Anais...* Edimburgo: Centro Internacional de Conferências de Edimburgo, 2011. id.512.

JAN, D. S.; TSAI, F. N. A New Four-Parameter Cubic Equation of State for Fluids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.69, p.992-996, ago. 1991.

JAVANMARDI, J. et al. Experimental Measurements and Predictions of Gas Hydrate Dissociation Conditions in the Presence of Methanol and Ethane-1,2-diol Aqueous Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.57, n.5, p.1474-1479, abr. 2012.

JEFFREY, G. A.; MCMULLAN, R. K. The Clathrate Hydrates. In: COTTON, F. A. *Progress in Inorganic Chemistry*. 8.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1967. p.43-108.

JIA, J. et al. Elasticity and Stability of Clathrate Hydrate: Role of Guest Molecule Motions. *Scientific Reports*, v.7, n.1, id.1290, maio 2017.

JINRONG, Z. et al. Self-Preservation and Structural Transition of Gas Hydrates During Dissociation Below the Ice Point: an in situ Study Using Raman Spectroscopy. *Scientific Reports*, v.6, n.38855, dez. 2016.

JIXUN, S. Totally Inclusive Cubic Equation of State with Five Parameters for Pure Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v.193, n.1-2, p.1-15, jan. 2002.

JOHANSSON, T. B. et al. Options for Reducing CO₂ Emissions from the Energy Supply Sector. *Energy Policy*, v.24, n.10-11, p.985-1003, out./nov. 1996.

JOSHI, A.; MEKALA, P.; SANGWAI, J. S. Modeling Phase Equilibria of Semiclathrate Hydrates of CH₄, CO₂ and N₂ in Aqueous Solution of Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.21, n.4, p.459-465, jul. 2012.

KAKITANI, C. *Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidratos de Metano e da Mistura Metano e Dióxido de Carbono*. 2014. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2014.

KAN, S. Y. et al. Natural Gas Overview for World Economy: From Primary Supply to Final Demand via Global Supply Chains. *Energy Policy*, v.124, p.215-225, jan. 2019.

KASHCHIEV, D.; FIROOZABADI, A. Nucleation of Gas Hydrates. *Journal of Crystal Growth*, v.243, n.3-4, p.476-489, set. 2002.

KAY, W. B. Density of Hydrocarbon. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.28, n.9, p.1014-1019, set. 1936.

- KE, W.; KELLAND, M. Kinetic Hydrate Inhibitor Studies for Gas Hydrate Systems: A Review of Experimental Equipment and Test Methods. *Energy & Fuels*, v.30, n.12, p.10015-10028, nov. 2016.
- KE, W.; SVARTAAS, T. M.; CHEN, D. A Review of Gas Hydrate Nucleation Theories and Growth Models. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.61, p.169-196, jan. 2019.
- KETZER, M. et al. Gas Seeps at the Edge of the Gas Hydrate Stability Zone on Brazil's Continental Margin. *Geosciences*, v.9, n.5, id.193, abr. 2019.
- KEZIRIAN, M.; PHOENIX, S. L. Natural Gas Hydrate as a Storage Mechanism for Safe, Sustainable and Economical Production from Offshore Petroleum Reserves. *Energies*, v.10, n.6, id.828, jun. 2017.
- KHAN, M. S. et al. Desalination of Seawater through Gas Hydrate Process: An Overview. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, v.55, n.1, p.65-73, mar. 2019.
- KHOT, S. T.; YADAV, S. D. Methane Hydrate Gas Storage Systems for Automobiles. *International Journal of Renewable Energy Research*, v.7, n.1, p.459-466, mar. 2017.
- KISS, A. A.; FERREIRA, C. A. I. *Heat Pump in Chemical Process Industry*. 1.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2017.
- KNOX, W. G. et al. The Hydrate Process. *Chemical Engineering Progress*, v.57, n.2, p.66-71, fev. 1961.
- KORETSKY, M. D. *Termodinâmica Para Engenharia Química*. 1.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- KUBIC JR., W. L. A Quartic Hard Chain Equation of State for Normal Fluids. *Fluid Phase Equilibria*, v.31, n.1, p.35-56, dez. 1986.
- KUBOTA, H. et al. Thermodynamic Properties of R13 (CClF₃), R23 (CHF₃), R152a (C₂H₄F₂), and Propane Hydrates for Desalination of Sea Water. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.17, n.4, p.423-429, 1984.
- KUHS, W. F. et al. Cage Occupancy and Compressibility of Deuterated N₂-Clathrate Hydrate by Neutron Diffraction. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, v.29, n.1, p.65-77, set. 1997.
- KVENVOLDEN, K. A.; GINSBURG, G. D.; SOLOVIEV, V. A. Worldwide Distribution of Subaquatic Gas Hydrates. *Geo-Marine Letters*, v.13, n.1, p.32-40, mar. 1993.
- KVENVOLDEN, K. A.; MCMENAMIN, M. A. Hydrates of Natural Gas: A Review of their Geological Occurrences. *U.S. Geological Survey Circular*, v.825, p.1-14, 1980.
- LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Determining Gas Hydrate Kinetic Inhibitor Effectiveness Using Emulsions. *Chemical Engineering Science*, v.64, n.1, p.180-184, jan. 2009.

LARRABEE JR., C. E.; WARMIN, M. R.; HOWARD, M. J. Clathrate Hydrate Formation and Micellization of Tetrabutylammonium 10-Undecenoate. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS, 5., 2014, República Checa. Anais... Praga: Universidade Técnica Checa, 2014. id.109.

LASDON, L.S.; FOX, L. R.; RATNER, M.W. Nonlinear Optimization Using the Generalized Reduced Gradient Method. *RAIRO - Operations Research*, v.8, n.V3, p.73-103, nov. 1974.

LAWAL, A. S.; LAAN, E. T. V. A Partial Molar Fugacity Coefficient Useful for Changing Mixing Rules of Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.95, p.109-121, abr. 1994.

LEE, B. S.; BYUN, H. S. Phase Behaviors for the Poly(2-Phenylethyl Methacrylate) in Supercritical Fluid Solvents: Experiment and PC-SAFT EoS. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.59, p.403-409, mar. 2018.

LEE, D.; GO, W.; SEO, Y. Experimental and Computational Investigation of Methane Hydrate Inhibition in the Presence of Amino Acids and Ionic Liquids. *Energy*, v.182, p.632-640, set. 2019.

LI, S. et al. Prediction of Phase Equilibrium of Methane Hydrate Below 272.2 K Based on Different Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.490, p.61-67, jun. 2019.

LIDE, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 84.ed. Boca Raton: CRC Press, 2003-2004.

LIU, B. et al. Experimental Simulation of the Exploitation of Natural Gas Hydrate. *Energies*, v.5, p.466-493, fev. 2012.

LIU, L.; KENTISH, S. E. Modeling of Carbon Dioxide and Water Sorption in Glassy Polymers through PC-SAFT and NET PC-SAFT. *Polymer*, v.104, p.149-155, nov. 2016.

LOEB, S.; SOURIRAJAN, S. Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. *Advances in Chemistry*, v.38, p.117-132, jan. 1963.

LOKSHIN, K. A. et al. Structure and Dynamics of Hydrogen Molecules in the Novel Clathrate Hydrate by High Pressure Neutron Diffraction. *Physical Review Letters*, v.93, n.12, id.125503, set. 2004.

LONG, J. P. *Gas Hydrate Formation Mechanism and Kinetic Inhibition*. 1994. 780 f. Tese (Doutorado) – Escola de Minas do Colorado, Departamento de Engenharia Química e Refino de Petróleo, Golden, 1994.

LOWRIE, A.; DEAN, P. A.; LUTKEN, C. B. Within Five Years, Hydrate Exploitation Can be a Reality in The Northern Gulf Of Mexico. In: GULF COAST ASSOCIATION SOCIETIES, 54., 2004, Estados Unidos. Anais... Texas: South Texas Geological Society, 2004, p.371-381.

LU, Z.; SULTAN, N. Empirical Expressions for Gas Hydrate Stability Law, its Volume Fraction and Mass-Density at Temperatures 273.15 K to 290.15 K. *Gheochemical Journal*, v.42, n.2, p.163-175, jan. 2008.

LUENBERGER, D. G.; YE, Y. *Linear and Nonlinear Programming*. 3.ed. Nova Iorque: Springer, 2008.

LUNDGAARD, L.; MOLLERUP, J. Calculation of Phase Diagrams of Gas-Hydrates. *Fluid Phase Equilibria*, v.76, p.141-149, ago. 1992.

MAEKAWA, T. Equilibrium Conditions for Gas Hydrates of Methane and Ethane Mixtures in Pure Water and Sodium Chloride Solution. *Geochemical Journal*, v.35, n.1, p.59-66, 2001.

MAKOGON, T. Y.; SLOAN, E. D. Mechanism of Kinetic Hydrate Inhibitors. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GAS HYDRATE, 4., 2002, Japão. *Anais...* Yokohama: Simpósio de Yokohama, 2002. p.498-503.

MAKOGON, Y. F. A Gas Hydrate Formation in the Gas Saturated Layers Under Low Temperature. *Gazovaja Promyslennost*, v.5, p.14-15, jan. 1965.

MAKOGON, Y. F. *Hydrates of Natural Gas*. 1.ed. Tulsa: PennWell Corporation, 1981.

MAKOGON, Y. F. Natural Gas Hydrates – A Promising Source of Energy. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.2, n.1, p.49-59, mar. 2010.

MAKOGON, Y. F. *Peculiarities of Gas-Field Development in Permafrost*. 1.ed. Moscou: Nedra, 1966.

MANAKOV, A. Y. et al. Phase Diagram and High-Pressure Boundary of Hydrate Formation in the Carbon Dioxide-Water System. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.113, n.20, p.7257-7262, maio 2009.

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. *Oilfield Processing of Petroleum: Natural Gas*. 1.ed. Tulsa: PennWell Books, 1991.

MARSHALL, B. D. A PC-SAFT Model for Hydrocarbons IV: Water-Hydrocarbon Phase Behavior Including Petroleum Pseudo-Components. *Fluid Phase Equilibria*, v.497, p.79-86, out. 2019.

MARSHALL, D. R.; SAITO, S.; KOBAYASHI, R. Hydrates at High Pressures: Part 1. Methane-Water, Argon-Water, and Nitrogen-Water Systems. *AIChE Journal*, v.10, n.2, p.202-205, mar. 1964.

MARTÍN, A.; PETERS, C. J. Thermodynamic Modeling of Promoted Structure II Clathrate Hydrates of Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.113, n.21, p.7548-7557, abr. 2009.

MASOUDI, R.; TOHIDI, B. Gas Hydrate Production Technology for Natural Gas Storage and Transportation and CO₂ Sequestration. In: MIDDLE EAST OIL AND GAS SHOW

AND CONFERENCE, 14., 2005, Bahrein. *Anais... Bahrein: Centro de Exposições Internacional de Bahrein, 2005, id.SPE-93492-MS.*

MASSALSKI, T. B. Phase Diagrams. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2.ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2001. p.6842-6851.

MATSUO, T.; SUGA, H. Molecular Motion and Phase Transition in Hydroquinone Clathrate Compounds. *Journal of Inclusion Phenomena*, v.2, n.1-2, p.49-59, mar. 1984.

MAX, M. D.; JOHNSON, A. H.; DILLON, W. P. *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*. 1.ed. Dordrecht: Springer, 2006.

MCCORMACK, R. A.; NIBLOCK, G. A. *Investigation of High Freezing Temperature, Zero Ozone, and Zero Global Warming Potential, Clathrate Formers for Desalination*. San Diego: Thermal Energy Storage Inc., jun. 2000. Report No.: 59 Contract No.: 99-FC-81-0110. Patrocinado pelo Departamento do Interior dos Estados Unidos.

MCLEOD, H. O.; CAMPBELL, J. M. Natural Gas Hydrates at Pressures to 10,000 psia. *Journal of Petroleum Technology*, v.13, n.6, p.590-594, jun. 1961.

MEDEIROS, M. Mutual Solubilities of Water and Hydrocarbons from the Cubic Plus Association Equation of State: A New Mixing Rule for the Correlation of Observed Minimum Hydrocarbon Solubilities. *Fluid Phase Equilibria*, v.368, p.5-13, mar. 2014.

MEI, D. H. et al. Experimental and Modeling Studies on the Hydrate Formation of a Methane + Nitrogen Gas Mixture in the Presence of Aqueous Electrolyte Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.35, n.11, p.4342-4347, nov. 1996.

MENEZES, W. J. O. *Riscos Geotécnicos em Taludes Marinhos, Associados à Ocorrência de Hidrato de Gás, no Traçado de Dutovias*. 2011. 185 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Curso de Mestrado em Engenharia de Transportes, Rio de Janeiro, 2011.

MICHELSEN, M. L. Calculation of Hydrate Fugacities. *Chemical Engineering Science*, v.46, n.4, p.1192-1193, 1991.

MILLER, J. D. et al. Natural Gas Hydrates in the Rio Grande Cone (Brazil): A New Province in the Western South Atlantic. *Marine and Petroleum Geology*, v.67, p.187-196, nov. 2015.

MIMACHI, H. et al. Natural Gas Storage and Transportation within Gas Hydrate of Smaller Particle: Size Dependence of Self-Preservation Phenomenon of Natural Gas Hydrate. *Chemical Engineering Science*, v.118, p.208-213, out. 2014.

MOHAMMADI, A. et al. Thermodynamic Modeling of the Dissociation Conditions of Hydrogen Sulfide Clathrate Hydrate in the Presence of Aqueous Solution of Inhibitor (Alcohol, Salt or Ethylene Glycol). *Chemical Engineering Research and Design*, v.94, p.2283-2293, nov. 2014.

MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Equilibrium Data of Nitrous Oxide and Carbon Dioxide Clathrate Hydrates. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.54, n.2, p.279-281, set. 2008.

- MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D. Phase Equilibria of Methane Hydrates in the Presence of Methanol and/or Ethylene Glycol Aqueous Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.49, n.2, p.925-928, dez. 2009.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v.41, n.3, p.653-658, jun. 2008.
- MONTGOMERY, M. A.; ELIMELECH, M. Water And Sanitation in Developing Countries: Including Health in the Equation. *Environmental Science & Technology*, v.47, n.1 p.17-24, jan. 2007.
- MORES, P. L.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. Post-Combustion CO₂ Capture Process: Equilibrium Stage Mathematical Model of the Chemical Absorption of CO₂ into Monoethanolamine (MEA) Aqueous Solution. *Chemical Engineering Research and Design*, v.89, n.9, p.1587-1599, set. 2011.
- MUNCK, J.; JORGENSEN, S. S.; RASMUSSEN, P. Computations of the Formation of Gas Hydrates. *Chemical Engineering Science*, v.43, n.10, p.2661-2672, 1988.
- MURRAY, R.; HOLBERT, K. *Nuclear Energy: An Introduction to the Concepts, Systems, and Applications of Nuclear Processes*. 7.ed. Amsterdã: Butterworth-Heinemann, 2015.
- NAKAMURA, T. et al. Stability Boundaries of Gas Hydrates Helped by Methane-Structure-H Hydrates of Methylcyclohexane and cis-1,2-dimethylcyclohexane. *Chemical Engineering Science*, v.58, n.2, p.269-273, jan. 2003.
- NAKANO, S.; YAMAMOTO, K.; OHGAKI, K. Natural Gas Exploitation by Carbon Dioxide from Gas Hydrate Fields-High-Pressure Phase Equilibrium for an Ethane Hydrate System. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, v.212, p.159-163, maio 1998.
- NAMBIAR, A.; BABU, P.; LINGA, P. Improved Kinetics and Water Recovery with Propane as Co-Guest Gas on the Hydrate-Based Desalination (HyDesal) Process. *ChemEngineering*, v.3, n.1, id.31, mar. 2019.
- NATARAJAN, V.; BISHNOI, P. R. Langmuir Constant Computations for Gas Hydrate Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, n.4, p.1494-1498, abr. 1995.
- NAZARI, M.; ASADI, M. B.; ZENDEHBOUDI, S. A New Efficient Algorithm to Determine Three-Phase Equilibrium Conditions in The Presence of Aqueous Phase: Phase Stability and Computational Cost. *Fluid Phase Equilibria*, v.486, p.139-158, maio 2019.
- NERY, A. R. L.; BASSI, A. B. M. S. Condições de Equilíbrio Termodinâmico: a Função Disponibilidade. *Química Nova*, v.34, n.1, p.160-164, 2011.
- NET POWER. *Net Power LLC*, c2018. Low-cost, truly clean energy. Disponível em: <<https://www.netpower.com/>>. Acesso em: 16 ago. 2019.

NG, H. J.; ROBINSON, D. B. Hydrate Formation in Systems Containing Methane, Ethane, Propane, Carbon Dioxide or Hydrogen Sulfide in the Presence of Methanol. *Fluid Phase Equilibria*, v.21, n.1-2, p.145-155, 1985.

NG, H. J.; ROBINSON, D. B. The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.15, n.4, p.293-298, nov. 1976.

NIXDORF, J.; OELLRICH, L. R. Experimental Determination of Hydrate Equilibrium Conditions for Pure Gases, Binary and Ternary Mixtures and Natural Gases. *Fluid Phase Equilibria*, v.139, n.1-2, p.325-333, dez. 1997.

NOTZ, P. K. et al. Application of kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. *SPE Production & Facilities*, v.11, n.4, p.256-260, nov. 1996.

NÝVLT, J.; HOSTOMSKÝ, J.; GIULIETTI, M. *Cristalização*. 1.ed. São Carlos: EdUFSCar/IPT, 2001.

O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. 2.ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

OGAWA, T. et al. Development of a Novel Hydrate-Based Refrigeration System: A preliminary Overview. *Applied Thermal Engineering*, v.26, n.17-18, p.2157-2167, dez. 2006.

OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A. Uso da Equação de Estado de Peng-Robinson com Regra de Mistura Dependente da Composição na Predição do Equilíbrio de Fases do Sistema Ternário CO₂-Limoneno-Citral. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v.17, n.4, p.489-493, dez. 1997.

OLIVEIRA, S.; VILHENA, O.; COSTA, E. Time-Frequency Spectral Signature of Pelotas Basin Deep Water Gas Hydrates System. *Marine Geophysical Researches*, v.31, n.1-2, p.89-97, mar. 2010.

ORTRIZ, A. *Prediction of Critical Properties for Mixtures of Carbon Dioxide and Reservoir Fluids*. 2001. 518 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Tecnologia do Texas, Escola de Pós-Graduação, Texas, 2001.

PACHECO, K. A.; GUIRARDELLO, R. Analysis and Characterization of Fischer-Tropsch Products through Thermodynamic Equilibrium using Global Optimization Techniques. *Chemical Engineering Transactions*, v.57, p.1669-1674, mar. 2017.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID, R. C. High-Pressure Phase Equilibria in Ternary Fluid Mixtures with a Supercritical Component. In: SQUIRES, T. G.; PAULAITIS, M. E. *Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications*. v.329. Washington: American Chemical Society, 1987. p.115-129.

PANCHALINGAM, V.; RUDEL, M. G.; BODNAR, S. H. *Methods for Inhibiting Hydrate Blockage in Oil and Gas Pipelines using Amide Compounds*. Depositante: Champion Technologies Inc. US 7381689 B2. Depósito: 13 ago. 2004. Concessão: 03 jun. 2008.

PAPADOPOULOS A. I.; SEFERLIS, P. *Process Systems and Materials for CO₂ Capture: Modelling, Design, Control and Integration*. 1.ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

PARKER, A. Potable Water from Sea-Water. *Nature*, v.149, p.184-186, fev. 1942.

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

PATEL, N. C.; TEJA, A. S. A new Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Chemical Engineering Science*, v.37, n.3, p.463-473, dez. 1982.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; SHAIKH, J. A. *Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. 1.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2014.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 7.ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*. 5.ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3.ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 1999.

PRIESTLEY, J. *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*. 1.ed. Birmingham: Thomas Pearson, 1790.

PRIVAT, R.; JAUBERT, J. N.; PRIVAT, Y. A Simple and Unified Algorithm to Solve Fluid Phase Equilibria Using Either the Gamma-Phi or the Phi-Phi Approach for Binary and Ternary Mixtures. *Computers & Chemical Engineering*, v.50, p.139-151, mar. 2013.

PRODUÇÃO de Gás Natural do Brasil é Recorde em Outubro. *ANP*, 2018. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/4955-producao-de-gas-natural-do-brasil-e-recorde-em-outubro>>. Acesso em: 15 mar. 2019.

PRODUÇÃO de Petróleo e Gás Natural em 2018. *Petrobras*, 2019. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/producao-de-petroleo-e-gas-natural-em-2018.htm>>. Acesso em: 05 maio 2019.

PROFIO, P. D. et al. Reverse Micelles Enhance the Formation of Clathrate Hydrates of Hydrogen. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.516, p.224-231, abr. 2018.

QANBARI, F. et al. CO₂ Disposal as Hydrate in Ocean Sediments. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.8, p.139-149, set. 2012.

RAAL, J. D.; MUHLBAUER, A. L. *Phase Equilibria: Measurement & Computation*. 1.ed. Washington: Taylor & Francis, 1997.

RACKLEY, S. A. *Carbon Capture and Storage*. 2.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017.

RAJNAUTH, J. A Proposed Workflow for Disposal of CO₂ Using Hydrate Technology. *The Journal of the Association of Professional Engineers of Trinidad and Tobago*. v.41, n.1, p.18-22, abr./maio 2013.

RAMDHAREE, S.; MUZENDA, E.; BELAID, M. A Review of the Equations of State and their Applicability in Phase Equilibrium Modeling. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING, ICCEE'2013, 2013, África do Sul. *Anais...* Joanesburgo: Universidade de Joanesburgo, 2013. p.84-87.

RAO, A. M.; HUYEN, N.; JOHN, V. T. Modification of Enzyme Activity in Reversed Micelles through Clathrate Hydrate Formation. *Biotechnology Progress*, v.6, n .6, p.465-471, nov. 1990.

RAO, S. S. *Engineering Optimization: Theory and Practice*. 4.ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

RAPP, B. E. *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*. 1.ed. Amsterdã: Elsevier, 2017.

REAMER, H. H.; SELLECK, F. T.; SAGE, B. H. Some Properties of Mixed Paraffinic and Olefinic Hydrates. *Journal of Petroleum Technology*, v.4, n.8, p.197-202, jul. 1952.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4.ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1987.

RIPMEESTER, J. A. et al. A New Clathrate Hydrate Structure. *Nature*, v.325, p.135-136, jan. 1987.

ROBAZZI, W. S. *Determinação de Equação de Estado para Monocamadas de Langmuir*. 2002. 137 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, São Carlos, 2002.

ROBINSON, D. B.; METHA, B. R. Hydrates in the Propane Carbon Dioxide-Water System. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v.10, n.1, p.33-35, jan.1971.

RODRIGUEZ, C.; KOUKOUVINIS, P.; GAVAISES, M. Simulation of Supercritical Diesel Jets using the PC-SAFT EoS. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.145, p.48-65, mar. 2019.

ROGERS, R. E. *Natural Gas Hydrates Storage Project*. Mississipi: Universidade Estadual do Mississipi, maio 1999. Contract No.: DE-AC26-97FT33203. Patrocinado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos.

ROOZEBOOM, H. W. B. Sur la Dissociation des Hydrates de l'Acide Sulfureux, du Chlore et du Brome. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, v.4, p.65-73, fev. 1885.

ROSENTHAL, R. *GAMS: A User Guide*. Washington: GAMS Development Corporation, 2012.

ROSSI, C. C. R. S. et al. Simultaneous Calculation of Chemical and Phase Equilibria Using Convexity Analysis. *Computers and Chemical Engineering*, v.35, n.7, p.1226–1237, jul. 2011.

ROSSI, C. C. R. S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Gibbs Free Energy Minimization for the Calculation of Chemical and Phase Equilibrium Using Linear Programming. *Fluid Phase Equilibria*, v.278, n.1-2, p.117–128, abr. 2009.

ROUHER, O. S.; BARDUHN, A. J. Hydrates of Iso- and Normal Butane and their Mixtures. *Desalination*, v.6, n.1, p.57-73, 1969.

RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. *Cálculo Numérico: Aspectos Teóricos e Computacionais*. 2.ed. São Paulo: Pearson - Makron Books, 1996.

RUIZ, F. I. et al. Effects of the CO₂ Guest Molecule on the sI Clathrate Hydrate Structure. *Materials*, v.9, n.9, id.777, set. 2016.

SAAJANLEHTO, M.; ALOPAEUS, V. Heavy Oil Characterization Method for PC-SAFT. *Fuel*, v.133, p.216-223, out. 2014.

SABIL, K. M.; AZMI, N.; MUKHTAR, H. A Review on Carbon Dioxide Hydrate Potential in Technological Applications. *Journal of Applied Sciences*, v.11, n.21, p.3534-3540, dez. 2011.

SAD, A. R. E. et al. Marine Gas Hydrates Evidence Along the Brazilian Coast. In: INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION, AAPG 1998, 1998, Brasil. *Anais eletrônicos...* Rio de Janeiro: [s.l.], 1998. CD-ROM.

SAHALI, M. A.; ETTOUNEY, H. Developments in Thermal Desalination Processes: Design, Energy, and Costing Aspects. *Desalination*, v.214, n.1-3, p.227-240, ago. 2007.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*. 3.ed. Nova Iorque: Wiley, 1999.

SANTOS, A. B. et al. *Evolução da Indústria Brasileira de Gás Natural: Aspectos Técnico-Econômicos e Jurídicos*. Rio de Janeiro: Superintendência de Comercialização e Movimentação de Petróleo, seus Derivados e Gás Natural, nov. 2009. Report No.: 013/2009-SCM. Patrocinado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

SCHIMIDT, G.; WENZEL, H. A Modified Van der Waals Type Equation of State. *Chemical Engineering Science*, v.35, n.7, p.1503-1512, dez. 1980.

SCHNEIDER, G. R.; FARRAR, J. *Nucleation and Growth of Ice Crystals*. Oklahoma: Universidade de Tulsa, fev. 1968. Report No.: 292. Patrocinado pelo Departamento do Interior dos Estados Unidos.

SCHOELL, M. The Hydrogen and Carbon Isotopic Composition of Methane from Natural Gases of Various Origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.44, n.5, p.649-661, maio 1980.

SENL, I. Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, v.5, n.11, p.926-934, nov. 2011.

SEO, Y. T.; LEE, H. Multiple-Phase Hydrate Equilibria of the Ternary Carbon Dioxide, Methane, and Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.105, n.41, p.10084-10090, set. 2001.

SEO, Y. T.; LEE, H.; YOON, J. H. Hydrate Phase Equilibria of the Carbon Dioxide, Methane, and Water System. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.46, n.2, p.381-384, fev. 2001.

SEYED, A. et al. Comparison of Different Equations of State in a Model Based on VdWeP for Prediction of CO₂ Hydrate Formation Pressure in Lw-H-V Phase and a new Correlation to Degrade Error of the Model. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.22, p.292-298, dez. 2014.

SHELDON, T. J. et al. The Derivation of Size Parameters for the SAFT–VR Equation of State from Quantum Mechanical Calculations. In: LASO, M.; PERPETE, E. A. *Multiscale Modelling of Polymer Properties*. 1.ed. Amsterdã: Elsevier Science, 2006. p.143-159.

SHIBATA, S. K.; SANDLER, S. I. Critical Evaluation of Equation of State Mixing Rules for the Prediction of High-Pressure Phase Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.28, n.12, p.1893-1898, dez. 1989.

SHIPLEY, T. H. et al. Seismic Reflection Evidence for the Widespread Occurrence of Possible Gas-Hydrate Horizons on Continental Slopes and Rises. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, v.63, p.2204-2213, 1979.

SIEVERS, U.; SCHULZ, S. An Equation of State for Methane in the Form of Bender's Equation for Temperatures Between 91 K and 625 K and Pressures up to 500 bar. *Fluid Phase Equilibria*, v.5, n.1-2, p.35-54, dez. 1980.

SILVEIRA, C. L.; SALAU, N. P. G. On the Mixing Rules Matter: The VLE Predictions for Binary Systems. *Fluid Phase Equilibria*, v.484, p.1-14, abr. 2019.

SIMA, S.; SECUIANO, C.; FEROIU, V. Phase Equilibria of CO₂ + 1,2-Dimethoxyethane at High-Pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v.458, p.47-57, fev. 2018.

SLOAN, E. D. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*, v.426, n.6964, p.353-359, nov. 2003.

SLOAN, E. D. Introduction. In: SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*. 1.ed. Amsterdã: Gulf Professional Publishing, 2010, p.1-11.

SLOAN, E. D., KOH, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3.ed. Nova Iorque: CRC Press, 2008.

SMELIK, E. A.; KING JR. H. E. Crystal-Growth Studies of Natural Gas Clathrate Hydrates Using a Pressurized Optical Cell. *American Mineralogist*, v.82, p.88-98, 1997.

SMITH, E. B. *Basic Chemical Thermodynamics*. 3.ed. Oxford: Clarendon Press, 1982.

SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMITH, R. *Chemical Process: Design and Integration*. 1.ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.

SOAVE, G. A Non-Cubic Equation of State for PVT and Phase Equilibrium Calculations (Pure Compounds). *Fluid Phase Equilibria*, v.56, p.39-57, jan. 1990.

STAHL, W. Carbon Isotope Fractionations in Natural Gases. *Nature*, v.251, p.134-135, set. 1974.

STAUDT, P. B.; SOARES, R. P. A Self-Consistent Gibbs Excess Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.334, p.76-88, nov. 2012.

SUBRAMANI, A.; JACANGELO, J. G. Emerging Desalination Technologies for Water Treatment: A Critical Review. *Water Research*, v.75, p.164-187, maio 2015.

SUBRAMANIAN, S. et al. The Phase Changes in CH₄ + C₂H₆ Hydrates, and Their Impact on Oil and Gas Production. In.: MORI, Y. H.; OHNISHI, K. *Energy and Environment: Technological Challenges for the Future*. 1.ed. Tóquio: Springer, 2001, p.195-203.

SUN, Q.; KANG, Y. T. Review on CO₂ Hydrate Formation/Dissociation and its Cold Energy Application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.62, p.478-494, set. 2016.

SUN, Z. Y.; LI, G. X. On Reliability and Flexibility of Sustainable Energy Application Route for Vehicles in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.51, p.830-846, nov. 2015.

TAKEUCHI, F.; OHMURA, R.; YASUOKA, K. Statistical-Thermodynamics Modeling of Clathrate-Hydrate-Forming Systems Suitable as Working Media of a Hydrate-Based Refrigeration System. *International Journal of Thermophysics*, v.30, n.6, p.1838-1852, nov. 2009.

TAYLOR, C. E. et al. Enhancement in the Storage of Methane in Hydrates. In: TAYLOR, C. E.; KWAN, J. *Advances in the Study of Gas Hydrates*. 1.ed. Boston: Springer Science, 2004. p.199-211.

TEE, L. S.; GOTOH, S.; STEWART, W. E. Molecular Parameters for Normal Fluids. Kihara Potential with Spherical Core. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v.5, n.3, p.363-367, ago. 1966.

TEH, Y. S.; RANGAIAH, G. P. A Study of Equation-Solving and Gibbs Free Energy Minimization Methods for Phase Equilibrium Calculations. *Chemical Engineering Research and Design*, v.80, n.7, p.745-759, out. 2002.

- TEIXEIRA, A. M. et al. Recovery of Thermodynamic Hydrate Inhibitors Methanol, Ethanol and MEG with Supersonic Separators in Offshore Natural Gas Processing. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. v.52, p.166-186, abr. 2018.
- THAKORE, J. L.; HOLDER, G. D. Solid-Vapor Azeotropes in Hydrate-Forming Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.26, n.3, p.462-469, mar. 1987.
- THAKRE, N.; JANA, A. K. Modeling Phase Equilibrium with a Modified Wong-Sandler Mixing Rule for Natural Gas Hydrates: Experimental Validation. *Applied Energy*, v.205, p.749-760, nov. 2017.
- TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. Development of a New Four-Parameter Cubic of State. *Fluid Phase Equilibria*, v.35, n.1-3, p.1-18, set. 1987.
- TWU, C. H. et al. A Cubic Equation of State with a new Alpha Function and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilibria*, v.69, n.10, p.33-50, dez. 1991.
- UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME. *Human Development Report*. 2007/2008. Nova Iorque: Palgrave Macmillan, 2007.
- VAHID, A.; EMAMI, F.; FEYZI, F. Use of the Non-Quadratic Mixing Rules for Prediction of VLE in Polar Organic Binary Solutions. In: IRANIAN CHEMICAL ENGINEERING CONGRESS, 9., 2004, Irã. *Anais...* Tehran: Universidade de Ciência e Tecnologia do Irã, 2004, p.545-561.
- VALDERRAMA, J. O. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and NonPolar Fluids and Their Mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.23, n.1, p.87-91, 1990.
- VANDERLEI, R. S. *Modelagem do Equilíbrio de Fases da Formação de Hidratos Utilizando Equações Volumétricas de Estado*. 2018. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2018.
- VELUSWAMY, H. P. et al. A Review of Solidified Natural Gas (SNG) Technology for Gas Storage via Clathrate Hydrates. *Applied Energy*, v.216, p.262-285, abr. 2018.
- VERMA, V. K.; HAND, J. H.; KATZ, D. L. Gas Hydrates from Liquid Hydrocarbons (Methane-Propane-Water System). In: GVC/AICHe JOINT MEETING, 1974, Alemanha. *Anais...* Munique: [s.l.], 1974, id.10.
- VILLARD, P. Etude Expérimentale des Hydrates de Gaz. *Annales de Chimie et de Physique*, v.11, p.289-394, 1897.
- VINS, V. et al. Phase Equilibria of Carbon Dioxide and Methane Gas-Hydrates Predicted with the Modified Analytical S-L-V Equation of State. *EPJ Web of Conferences*, v.25, id.01098, abr. 2012.
- VOLL, F. A. P. et al. Thermodynamic Analysis of Fatty Acid Esterification for Fatty Acid Alkyl Esters Production. *Biomass and Bioenergy*, v.35, n.2, p.781-788, fev. 2011.

WAALS, J. H. V. The Statistical Mechanics of Clathrate Compounds. *Transactions of the Faraday Society*, v.52, p.184-193, 1956.

WAALS, J. H. V.; PLATTEEUW, J. C. Clathrate Solutions. In: PRIGOGINE, I. *Advances in Chemical Physics*. 1.ed. Londres: Interscience Publishers LTD, 1959, p.1-58.

WAALS, J. H. V.; PLATTEEUW, J. C. Thermodynamic Properties of Quinol Clathrates. *Recueil des Travaux Chimiques*, v.75, n.8, p.912-918, 1956.

WALTON, R. A. Halides and Oxyhalides of the Early Transition Series and Their Stability and Reactivity in Nonaqueous Media. In: LIPPARD, S. J. *Progress in Inorganic Chemistry*. 16.ed. Nova Iorque: Interscience Publishers, 1972. p.1-226.

WANG, F. Effects of Surfactant Micelles and Surfactant-Coated Nanospheres on Methane Hydrate Growth Pattern. *Chemical Engineering Science*, v.144, p.108-115, abr. 2016.

WANG, S.; XIANG, H.; HAN, B. The Modification and Generalization of BWR Equation. *Fluid Phase Equilibria*, v.181, n.1-2, p.71-82, maio 2001.

WANG, X.; DENNIS, M.; HOU, L. Clathrate Hydrate Technology for Cold Storage in Air Conditioning Systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.36, p.34-51, ago. 2014.

WANG, Y.; LANG, X.; FAN, S. Hydrate Capture CO₂ from Shifted Synthesis Gas, Flue Gas and Sour Natural Gas or Biogas. *Journal of Energy Chemistry*, v.22, n.1, p.39-47, jan. 2013.

WEISE, T., *Global Optimization Algorithms – Theory and Application*, 2.ed, 2009. Disponível em: <<http://www.it-weise.de/projects/book.pdf>>. Acesso em: 02 ago. 2019.

WENDLAND, M.; HASSE, H.; MAURER, G. Experimental Pressure-Temperature Data on Three- and Four- Phase equilibria of Fluid, Hydrate, and Ice Phases in the System Carbon Dioxide-Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.44, n.5, p.901-906, ago. 1999.

WESCOAT JR., J. L. Water Resources. In: SMELSER, N. J.; BALTES, P. B. *International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences*. 1.ed. Oxford: Pergamon, 2001. p.16382-16387.

WHITE, W. B.; JOHNSON, S. M.; DANTZIG, G. B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, v.28, n.5, p.751-755, 1958.

WILCOX, W. I.; CARSON, D. B.; KATZ, D. L. Natural Gas Hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.33, n.5, p.662-665, maio 1941.

WILLSON, R. C.; BULOT, E.; COONEY, C. L. Clathrate Hydrate Formation Enhances Near-Critical and Supercritical Solvent Extraction Equilibria. *Chemical Engineering Communications*, v.95, n.1, p.47-55, out. 1990.

WU, B. J.; ROBINSON, D. B.; NG, H. J. Three- and Four-Phase Hydrate Forming Conditions in Methane + Isobutane + Water. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.8, n.5, p.461-469, maio 1976.

XIN, N. et al. Determination of Critical Properties for Binary and Ternary Mixtures Containing Dimethyl Carbonate and Alkanes. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.137, p.40-49, jul. 2018.

XU, C. G. et al. Study on Pilot-Scale CO₂ Separation from Flue Gas by the Hydrate Method. *Energy & Fuels*, v.28, n.2, p.1242-1248, dez. 2013.

YAGUI, C. O. R.; PESSOA JR., A.; TAVARES, L. C. Micellar Solubilization of Drugs. *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v.8, n.2, p.147-163, jul. 2005.

YAMASAKI, A. et al. A New Ocean Disposal Scenario for Anthropogenic CO₂: CO₂ Hydrate Formation in a Submerged Crystallizer and Its Disposal. *Energy*, v.25, n.1, p.85-96, jan. 2000.

YASUDA, K.; OHMURA, R. Phase Equilibrium for Clathrate Hydrates Formed with Methane, Ethane, Propane, or Carbon Dioxide at Temperatures Below the Freezing Point of Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v.53, n.9, p.2182-2188, ago. 2008.

YEDAMENKO, D. V.; LOGINOVA, L. Application of Surfactant Micellar Solutions as Extractants and Mobile Phases for TLC-Determination of Purine Bases and Doping Agents in Biological Liquids. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v.7, n.1, p.28-35, jan./mar. 2015.

YU, J. M.; LU, B. C. Y. A Three-Parameter Cubic Equation of State for Asymmetric Mixture Density Calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v.34, n.1, p.1-19, jun. 1987.

ZANG, W. et al. Performance Analysis of Hydrate-Based Refrigeration System. *Energy Conversion and Management*, v.146, p.43-51, ago. 2017.

ZARINABADI, S.; SAMIMI, A. Problems of Hydrate Formation in Oil and Gas Pipes Deals. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, v.5, n.12, p.741-745, dez. 2011.

APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ÁGUA

(Continua) Tabela A.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{H₂O}	X _{CH₄}	X _{H₂O}
260,00	16,711	0,9999094747	0,0000905253	0,0000000056	0,9999999944
261,00	17,257	0,9999041173	0,0000958827	0,0000000062	0,9999999938
262,00	17,817	0,9998984948	0,0001015052	0,0000000070	0,9999999930
263,00	18,391	0,9998925969	0,0001074031	0,0000000078	0,9999999922
264,00	18,979	0,9998864130	0,0001135870	0,0000000088	0,9999999912
265,00	19,583	0,9998799320	0,0001200680	0,0000000098	0,9999999902
266,00	20,202	0,9998731429	0,0001268571	0,0000000109	0,9999999891
267,00	20,836	0,9998660341	0,0001339659	0,0000000122	0,9999999878
268,00	21,487	0,9998585938	0,0001414062	0,0000000136	0,9999999864
269,00	22,153	0,9998508099	0,0001491901	0,0000000152	0,9999999848
270,00	22,835	0,9998426699	0,0001573301	0,0000000169	0,9999999831
271,00	23,534	0,9998341612	0,0001658388	0,0000000188	0,9999999812
272,00	24,250	0,9998252706	0,0001747294	0,0000000209	0,9999999791
273,00	24,984	0,9998159848	0,0001840152	0,0000000232	0,9999999768
274,00	27,805	0,9998184534	0,0001815466	0,0000000275	0,9999999725
275,00	30,724	0,9998196567	0,0001803433	0,0000000325	0,9999999675
276,00	33,960	0,9998207283	0,0001792717	0,0000000383	0,9999999617
277,00	37,553	0,9998216522	0,0001783478	0,0000000450	0,9999999550
278,00	41,549	0,9998224085	0,0001775915	0,0000000529	0,9999999471
279,00	46,001	0,9998229736	0,0001770264	0,0000000621	0,9999999379
280,00	50,973	0,9998233183	0,0001766817	0,0000000728	0,9999999272
281,00	56,538	0,9998234075	0,0001765925	0,0000000852	0,9999999148
282,00	62,786	0,9998231979	0,0001768021	0,0000000996	0,9999999004
283,00	69,821	0,9998226372	0,0001773628	0,0000001163	0,9999998837
284,00	77,770	0,9998216626	0,0001783374	0,0000001355	0,9999998645
285,00	86,786	0,9998202003	0,0001797997	0,0000001578	0,9999998422
286,00	97,052	0,9998181668	0,0001818332	0,0000001833	0,9999998167
287,00	108,788	0,9998154739	0,0001845261	0,0000002127	0,9999997873
288,00	122,252	0,9998120393	0,0001879607	0,0000002464	0,9999997536
289,00	137,744	0,9998078044	0,0001921956	0,0000002849	0,9999997151
290,00	155,597	0,9998027565	0,0001972435	0,0000003287	0,9999996713
291,00	176,167	0,9997969466	0,0002030534	0,0000003785	0,9999996215
292,00	199,815	0,9997904927	0,0002095073	0,0000004349	0,9999995651
293,00	226,888	0,9997835606	0,0002164394	0,0000004984	0,9999995016
294,00	257,705	0,9997763322	0,0002236678	0,0000005699	0,9999994301
295,00	292,555	0,9997689750	0,0002310250	0,0000006498	0,9999993502
296,00	331,695	0,9997616242	0,0002383758	0,0000007390	0,9999992610

(Conclusão) Tabela A.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{H₂O}	X _{CH₄}	X _{H₂O}
297,00	375,357	0,9997543778	0,0002456222	0,0000008381	0,9999991619
298,00	423,758	0,9997473005	0,0002526995	0,0000009478	0,9999990522
299,00	477,105	9,9974043025	0,0002595698	0,0000010689	0,9999989311
300,00	535,603	9,9973378565	0,0002662144	0,0000012021	0,9999987979

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela A.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{CH_4}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
260,00	Vapor	0,95390	0,91029	15,93929	0,00138
	Líquido	1,71734x10 ⁸	0,00008*	15,93929	0,00138*
	Água Pura	-	0,00008*	-	0,00138*
	Hidrato	-	-	-	0,00138
261,00	Vapor	0,95305	0,90840	16,44505	0,00150
	Líquido	1,52918x10 ⁸	0,00009*	16,44505	0,00150*
	Água Pura	-	0,00009*	-	0,00150*
	Hidrato	-	-	-	0,00150
262,00	Vapor	0,95220	0,90649	16,96324	0,00164
	Líquido	1,36287x10 ⁸	0,00009*	16,96324	0,00164*
	Água Pura	-	0,00009*	-	0,00164*
	Hidrato	-	-	-	0,00164
263,00	Vapor	0,95135	0,90455	17,49405	0,00179
	Líquido	1,21575x10 ⁸	0,00010*	17,49405	0,00179*
	Água Pura	-	0,00010*	-	0,00179*
	Hidrato	-	-	-	0,00179
264,00	Vapor	0,95049	0,90260	18,03771	0,00195
	Líquido	1,08547x10 ⁸	0,00010*	18,03771	0,00195*
	Água Pura	-	0,00010*	-	0,00195*
	Hidrato	-	-	-	0,00195
265,00	Vapor	0,94963	0,90062	18,59443	0,00212
	Líquido	9,70013x10 ⁷	0,00011*	18,59443	0,00212*
	Água Pura	-	0,00011*	-	0,00212*
	Hidrato	-	-	-	0,00212
266,00	Vapor	0,94876	0,89862	19,16444	0,00230
	Líquido	8,67590x10 ⁷	0,00011*	19,16444	0,00230*
	Água Pura	-	0,00011*	-	0,00230*
	Hidrato	-	-	-	0,00230
267,00	Vapor	0,94789	0,89660	19,74795	0,00250
	Líquido	7,76650x10 ⁷	0,00012*	19,74795	0,00250*
	Água Pura	-	0,00012*	-	0,00250*

(Continuação) Tabela A.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
268,00	Hidrato	-	-	-	0,00250
	Vapor	0,94702	0,89456	20,34518	0,00272
	Líquido	$6,95835 \times 10^7$	0,00013*	20,34518	0,00272*
	Água Pura	-	0,00013*	-	0,00272*
269,00	Hidrato	-	-	-	0,00272
	Vapor	0,94614	0,89250	20,95637	0,00295
	Líquido	$6,23955 \times 10^7$	0,00013*	20,95637	0,00295*
	Água Pura	-	0,00013*	-	0,00295*
270,00	Hidrato	-	-	-	0,00295
	Vapor	0,94526	0,89042	21,58175	0,00320
	Líquido	$5,59967 \times 10^7$	0,00014*	21,58175	0,00320*
	Água Pura	-	0,00014*	-	0,00320*
271,00	Hidrato	-	-	-	0,00320
	Vapor	0,94437	0,88832	22,22154	0,00347
	Líquido	$5,02956 \times 10^7$	0,00015*	22,22154	0,00347*
	Água Pura	-	0,00015*	-	0,00347*
272,00	Hidrato	-	-	-	0,00347
	Vapor	0,94349	0,88620	22,87598	0,00376
	Líquido	$4,52118 \times 10^7$	0,00015*	22,87598	0,00376*
	Água Pura	-	0,00015*	-	0,00376*
273,00	Hidrato	-	-	-	0,00376
	Vapor	0,94260	0,88406	23,54530	0,00406
	Líquido	$4,06746 \times 10^7$	0,00016*	23,54530	0,00406*
	Água Pura	-	0,00016*	-	0,00406*
274,00	Hidrato	-	-	-	0,00406
	Vapor	0,93722	0,87278	26,05436	0,00441
	Líquido	$3,40138 \times 10^7$	0,00016	26,05436	0,00441
	Água Pura	-	0,00016	-	0,00441
275,00	Hidrato	-	-	-	0,00441
	Vapor	0,93183	0,86141	28,62414	0,00477
	Líquido	$2,86690 \times 10^7$	0,00016	28,62414	0,00477
	Água Pura	-	0,00016	-	0,00477
276,00	Hidrato	-	-	-	0,00477
	Vapor	0,92600	0,84905	31,44126	0,00517
	Líquido	$2,41827 \times 10^7$	0,00015	31,44126	0,00517
	Água Pura	-	0,00015	-	0,00517
277,00	Hidrato	-	-	-	0,00517
	Vapor	0,91969	0,83559	34,53091	0,00560
	Líquido	$2,04132 \times 10^7$	0,00015	34,53091	0,00560
	Água Pura	-	0,00015	-	0,00560
278,00	Hidrato	-	-	-	0,00560
	Vapor	0,91286	0,82095	37,92140	0,00606

(Continuação) Tabela A.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
279,00	Líquido	$1,72428 \times 10^7$	0,00015	37,92140	0,00606
	Água Pura	-	0,00015	-	0,00606
	Hidrato	-	-	-	0,00606
	Vapor	0,90546	0,80502	41,64481	0,00656
280,00	Líquido	$1,45737 \times 10^7$	0,00014	41,64481	0,00656
	Água Pura	-	0,00014	-	0,00656
	Hidrato	-	-	-	0,00656
	Vapor/gás	0,89745	0,78767	45,73762	0,00709
281,00	Líquido	$1,23240 \times 10^7$	0,00013	45,73762	0,00709
	Água Pura	-	0,00014	-	0,00709
	Hidrato	-	-	-	0,00709
	Vapor/gás	0,88879	0,76878	50,24169	0,00768
282,00	Líquido	$1,04279 \times 10^7$	0,00014	50,24169	0,00768
	Água Pura	-	0,00014	-	0,00768
	Hidrato	-	-	-	0,00768
	Vapor/gás	0,87942	0,74823	55,20536	0,00831
283,00	Líquido	$8,82706 \times 10^6$	0,00013	55,20536	0,00831
	Água Pura	-	0,00013	-	0,00831
	Hidrato	-	-	-	0,00831
	Vapor/gás	0,86931	0,72589	60,68501	0,00899
284,00	Líquido	$7,47494 \times 10^6$	0,00013	60,68501	0,00899
	Água Pura	-	0,00013	-	0,00899
	Hidrato	-	-	-	0,00899
	Vapor/gás	0,85842	0,70165	66,74700	0,00973
285,00	Líquido	$6,33226 \times 10^6$	0,00013	66,74700	0,00973
	Água Pura	-	0,00013	-	0,00973
	Hidrato	-	-	-	0,00973
	Vapor/gás	0,84672	0,67543	73,47025	0,01054
286,00	Líquido	$5,36618 \times 10^6$	0,00012	73,47025	0,01054
	Água Pura	-	0,00012	-	0,01054
	Hidrato	-	-	-	0,01054
	Vapor/gás	0,83424	0,64722	80,94966	0,01142
287,00	Líquido	$4,54929 \times 10^6$	0,00012	80,94966	0,01142
	Água Pura	-	0,00012	-	0,01142
	Hidrato	-	-	-	0,01142
	Vapor/gás	0,82102	0,61711	89,30042	0,01239
288,00	Líquido	$3,85867 \times 10^6$	0,00011	89,30042	0,01239
	Água Pura	-	0,00011	-	0,01239
	Hidrato	-	-	-	0,01239
	Vapor/gás	0,80720	0,58534	98,66359	0,01345
288,00	Líquido	$3,27523 \times 10^6$	0,00011	98,66359	0,01345
	Água Pura	-	0,00011	-	0,01345
	Hidrato	-	-	-	0,01345

(Continuação) Tabela A.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
289,00	Vapor/gás	0,79302	0,55239	109,21279	0,01462
	Líquido	$2,78301 \times 10^6$	0,00011	109,21279	0,01462
	Água Pura	-	0,00011	-	0,01462
	Hidrato	-	-	-	0,01462
290,00	Vapor/gás	0,77885	0,51893	121,16213	0,01593
	Líquido	$2,36869 \times 10^6$	0,00010	121,16213	0,01593
	Água Pura	-	0,00010	-	0,01593
	Hidrato	-	-	-	0,01593
291,00	Vapor/gás	0,76520	0,48585	134,77500	0,01738
	Líquido	$2,02103 \times 10^6$	0,00010	134,77500	0,01738
	Água Pura	-	0,00010	-	0,01738
	Hidrato	-	-	-	0,01738
292,00	Vapor/gás	0,75272	0,45410	150,37397	0,01901
	Líquido	$1,73045 \times 10^6$	0,00010	150,37397	0,01901
	Água Pura	-	0,00010	-	0,01901
	Hidrato	-	-	-	0,01901
293,00	Vapor/gás	0,74217	0,42455	168,35235	0,02085
	Líquido	$1,48863 \times 10^6$	0,00009	168,35235	0,02085
	Água Pura	-	0,00009	-	0,02085
	Hidrato	-	-	-	0,02085
294,00	Vapor/gás	0,73429	0,39786	189,18877	0,02293
	Líquido	$1,28826 \times 10^6$	0,00009	189,18877	0,02293
	Água Pura	-	0,00009	-	0,02293
	Hidrato	-	-	-	0,02293
295,00	Vapor/gás	0,72983	0,37441	213,46639	0,02531
	Líquido	$1,12289 \times 10^6$	0,00009	213,46639	0,02531
	Água Pura	-	0,00009	-	0,02531
	Hidrato	-	-	-	0,02531
296,00	Vapor/gás	0,72945	0,35437	241,89872	0,02802
	Líquido	$9,86885 \times 10^5$	0,00008	241,89872	0,02802
	Água Pura	-	0,00008	-	0,02802
	Hidrato	-	-	-	0,02802
297,00	Vapor/gás	0,73379	0,33772	275,36360	0,03114
	Líquido	$8,75343 \times 10^5$	0,00008	275,36360	0,03114
	Água Pura	-	0,00008	-	0,03114
	Hidrato	-	-	-	0,03114
298,00	Vapor/gás	0,74341	0,32433	314,94805	0,03473
	Líquido	$7,84136 \times 10^5$	0,00008	314,94805	0,03473
	Água Pura	-	0,00008	-	0,03473
	Hidrato	-	-	-	0,03473
299,00	Vapor/gás	0,75895	0,31405	362,00670	0,03889
	Líquido	$7,09823 \times 10^5$	0,00008	362,00670	0,03889
	Água Pura	-	0,00008	-	0,03889

(Conclusão) Tabela A.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
300,00	Hidrato	-	-	-	0,03889
	Vapor/gás	0,78108	0,30670	418,23874	0,04373
	Líquido	$6,49586 \times 10^5$	0,00008	418,23874	0,04373
	Água Pura	-	0,00008	-	0,04373
	Hidrato	-	-	-	0,04373

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela A.3 – Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$
260,00	16,711	0,57460	0,98486
261,00	17,257	0,57556	0,98462
262,00	17,817	0,57651	0,98437
263,00	18,391	0,57745	0,98413
264,00	18,979	0,57839	0,98388
265,00	19,583	0,57933	0,98363
266,00	20,202	0,58025	0,98338
267,00	20,836	0,58118	0,98313
268,00	21,487	0,58210	0,98288
269,00	22,153	0,58301	0,98262
270,00	22,835	0,58393	0,98236
271,00	23,534	0,58483	0,98210
272,00	24,250	0,58573	0,98184
273,00	24,984	0,58663	0,98158
274,00	27,805	0,60500	0,98260
275,00	30,724	0,62143	0,98346
276,00	33,960	0,63758	0,98427
277,00	37,553	0,65342	0,98505
278,00	41,549	0,66896	0,98579
279,00	46,001	0,68417	0,98650
280,00	50,973	0,69905	0,98718
281,00	56,538	0,71359	0,98784
282,00	62,786	0,72778	0,98846
283,00	69,821	0,74165	0,98906
284,00	77,770	0,75517	0,98964
285,00	86,786	0,76837	0,99020
286,00	97,052	0,78126	0,99074
287,00	108,788	0,79385	0,99126
288,00	122,252	0,80616	0,99177
289,00	137,744	0,81820	0,99227

(Conclusão) Tabela A.3 – Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^{\text{S}}$	$\theta_{\text{CH}_4}^{\text{L}}$
290,00	155,597	0,82999	0,99275
291,00	176,167	0,84154	0,99323
292,00	199,815	0,85284	0,99369
293,00	226,888	0,86388	0,99414
294,00	257,705	0,87465	0,99458
295,00	292,555	0,88510	0,99502
296,00	331,695	0,89521	0,99543
297,00	375,357	0,90492	0,99584
298,00	423,758	0,91420	0,99622
299,00	477,105	0,92302	0,99659
300,00	535,603	0,93134	0,99694

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,40	26,800	26,191	2,272
274,60	30,500	29,520	3,213
276,70	37,200	36,435	2,057
278,30	43,900	42,834	2,429
279,60	50,200	48,917	2,555
280,90	57,700	55,952	3,029
282,30	66,500	64,808	2,544
283,60	75,900	74,471	1,882
284,70	85,500	83,959	1,803
285,70	91,700	93,784	2,273
286,40	105,700	101,556	3,920

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dickens e Hunt (1994) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
276,10	34,500	34,302	0,573
277,90	42,100	41,130	2,305
280,20	51,700	52,036	0,649
281,90	62,100	62,127	0,044
283,40	73,100	72,883	0,297
284,50	83,400	82,134	1,518
285,40	95,800	90,731	5,292

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Fray et al. (2010) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
262,40	17,900	18,044	0,807
262,40	18,470	18,044	2,304
262,60	18,290	18,159	0,715
263,20	18,420	18,507	0,473
264,20	19,000	19,099	0,521
265,20	19,850	19,706	0,727
265,50	20,800	19,891	4,372
266,50	20,800	20,517	1,359
268,60	22,200	21,884	1,422
269,10	22,360	22,220	0,625
269,40	22,690	22,424	1,174
270,90	23,900	23,464	1,826
272,20	24,710	24,396	1,272

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Gayet et al. (2005) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
275,15	31,700	31,188	1,615
276,15	35,500	34,475	2,888
277,15	39,000	38,125	2,243
278,15	43,600	42,186	3,243
279,15	47,800	46,712	2,276
280,15	53,300	51,768	2,875
281,15	59,000	57,429	2,662
282,15	65,500	63,788	2,614
283,15	72,600	70,951	2,271
284,15	81,200	79,050	2,648
285,15	90,200	88,241	2,172
286,15	101,700	98,713	2,937
287,15	113,100	110,690	2,131
288,15	127,900	124,438	2,706
289,15	143,300	140,263	2,120
290,15	163,000	158,500	2,761
291,15	184,000	179,509	2,441
292,15	212,000	203,649	3,939
293,15	241,700	231,264	4,318
294,15	275,200	262,669	4,553
295,15	312,400	298,147	4,562
296,15	354,300	337,950	4,615
297,15	397,600	382,310	3,846
298,15	442,000	431,439	2,389
299,15	495,200	485,546	1,950

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.8 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Marshall, Saito e Kobayashi (1964) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
290,21	159,269	159,679	0,257
290,48	159,407	165,177	3,620
295,21	299,922	300,244	0,107
295,09	299,232	296,063	1,059
295,76	337,498	321,942	4,609
298,04	443,126	425,739	3,924
298,15	437,817	431,439	1,457

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.9 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Mei et al. (1996) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
274,20	29,600	28,365	4,173
275,20	32,700	31,344	4,146
276,20	36,200	34,648	4,286
277,40	39,600	39,100	1,263
278,30	42,700	42,834	0,313
279,40	47,600	47,923	0,680
280,30	53,500	52,576	1,727
281,30	58,800	58,336	0,789
282,30	64,400	64,808	0,634
283,30	72,200	72,103	0,134
284,20	80,600	79,482	1,387
285,20	89,600	88,732	0,968

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.10 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nakamura et al. (2003) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
274,25	29,200	28,507	2,374
275,25	32,200	31,501	2,169
276,22	35,500	34,718	2,202
277,24	39,200	38,473	1,854
278,24	43,300	42,573	1,678
279,23	47,900	47,096	1,678
280,24	53,100	52,251	1,598
281,24	58,900	57,972	1,576
281,73	62,000	61,026	1,571
282,23	65,300	64,330	1,486
282,73	68,800	67,837	1,400
283,25	72,500	71,717	1,080
283,74	76,500	75,607	1,167
284,26	81,000	80,004	1,229
284,76	85,500	84,515	1,152
285,25	90,300	89,227	1,188
285,78	95,400	94,675	0,759

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.11 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nixdorf e Oellrich (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,49	27,160	26,427	2,699
274,36	29,610	28,821	2,664
275,11	31,800	31,063	2,316
276,29	35,640	34,963	1,899
277,46	39,980	39,338	1,606
278,00	42,440	41,549	2,100
278,25	43,480	42,617	1,986
279,10	47,330	46,474	1,809
280,16	53,040	51,821	2,298
281,12	58,220	57,250	1,666
281,38	60,000	58,827	1,956
282,07	64,280	63,251	1,601
283,04	71,390	70,120	1,779
283,39	74,300	72,804	2,013
284,01	79,250	77,854	1,761
284,17	79,720	79,223	0,624
284,18	79,700	79,309	0,491
285,08	89,280	87,558	1,928
285,99	98,740	96,942	1,821
286,95	109,220	108,162	0,969
287,85	123,140	120,111	2,460
288,62	134,750	131,597	2,340
289,44	150,000	145,287	3,142
290,84	178,610	172,678	3,321
291,57	191,650	189,246	1,254
291,60	191,950	189,964	1,035
292,25	211,790	206,249	2,616
293,04	235,170	228,046	3,029
293,07	235,960	228,919	2,984
293,57	249,590	243,975	2,250

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela A.12 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Smelik e King Jr (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,00	24,820	24,984	0,659
276,20	34,930	34,648	0,806
278,80	44,260	45,071	1,833
279,90	51,300	50,450	1,657
281,90	62,050	62,127	0,125
284,50	83,560	82,134	1,707

Fonte: Próprio Autor (2019)

**APÊNDICE B – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO
CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA ETANO + ÁGUA**

(Continua) Tabela B.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P (bar)	$Y_{C_2H_6}$	Y_{H_2O}	$X_{C_2H_6}$	X_{H_2O}
260,00	2,662	0,9994840091	0,0005159909	0,0000000000	1,0000000000
261,00	2,778	0,9994603182	0,0005396818	0,0000000000	1,0000000000
262,00	2,898	0,9994358045	0,0005641955	0,0000000000	1,0000000000
263,00	3,023	0,9994104511	0,0005895489	0,0000000000	1,0000000000
264,00	3,152	0,9993842410	0,0006157590	0,0000000000	1,0000000000
265,00	3,286	0,9993571573	0,0006428427	0,0000000000	1,0000000000
266,00	3,424	0,9993291833	0,0006708167	0,0000000000	1,0000000000
267,00	3,568	0,9993003024	0,0006996976	0,0000000000	1,0000000000
268,00	3,716	0,9992704979	0,0007295021	0,0000000000	1,0000000000
269,00	3,870	0,9992397537	0,0007602463	0,0000000000	1,0000000000
270,00	4,029	0,9992080534	0,0007919466	0,0000000000	1,0000000000
271,00	4,194	0,9991753811	0,0008246189	0,0000000001	0,9999999999
272,00	4,365	0,9991417210	0,0008582790	0,0000000001	0,9999999999
273,00	4,541	0,9991070576	0,0008929424	0,0000000001	0,9999999999
274,00	5,261	0,9991640083	0,0008359917	0,0000000001	0,9999999999
275,00	5,930	0,9991964165	0,0008035835	0,0000000001	0,9999999999
276,00	6,689	0,9992281938	0,0007718062	0,0000000001	0,9999999999
277,00	7,549	0,9992593781	0,0007406219	0,0000000002	0,9999999998
278,00	8,528	0,9992900137	0,0007099863	0,0000000002	0,9999999998
279,00	9,644	0,9993201540	0,0006798460	0,0000000003	0,9999999997
280,00	10,920	0,9993498650	0,0006501350	0,0000000003	0,9999999997
281,00	12,385	0,9993792302	0,0006207698	0,0000000004	0,9999999996
282,00	14,076	0,9994083596	0,0005916404	0,0000000005	0,9999999995
283,00	16,041	0,9994374050	0,0005625950	0,0000000006	0,9999999994
284,00	18,342	0,9994665887	0,0005334113	0,0000000008	0,9999999992
285,00	21,070	0,9994962646	0,0005037354	0,0000000009	0,9999999991
286,00	24,361	0,9995270674	0,0004729326	0,0000000011	0,9999999989
287,00	28,449	0,9995603881	0,0004396119	0,0000000014	0,9999999986
288,00	72,432	0,9997184933	0,0002815067	0,0000000018	0,9999999982
289,00	122,040	0,9997171249	0,0002828751	0,0000000021	0,9999999979
290,00	178,220	0,9997151578	0,0002848422	0,0000000025	0,9999999975
291,00	240,263	0,9997128380	0,0002871620	0,0000000029	0,9999999971
292,00	307,773	0,9997102536	0,0002897464	0,0000000033	0,9999999967
293,00	380,498	0,9997074439	0,0002925561	0,0000000038	0,9999999962
294,00	458,273	0,9997044282	0,0002955717	0,0000000043	0,9999999957
295,00	540,983	0,9997012163	0,0002987837	0,0000000049	0,9999999951
296,00	628,551	0,9996978126	0,0003021874	0,0000000056	0,9999999944
297,00	720,923	0,9996942187	0,0003057813	0,0000000063	0,9999999937
298,00	818,067	0,9996904344	0,0003095656	0,0000000071	0,9999999929

(Conclusão) Tabela B.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P (bar)	$Y_{C_2H_6}$	Y_{H_2O}	$X_{C_2H_6}$	X_{H_2O}
299,00	919,963	0,9996864580	0,0003135420	0,0000000079	0,9999999921
300,00	1026,604	0,9996822873	0,0003177127	0,0000000089	0,9999999911

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela B.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_2H_6}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_2H_6}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
260,00	Vapor	0,97026	0,98758	2,58143	0,00136
	Líquido	$9,37190 \times 10^{10}$	0,00051*	2,58143	0,00136*
	Água Pura	-	0,00051*	-	0,00136*
	Hidrato	-	-	-	0,00136
261,00	Vapor	0,96931	0,98717	2,69121	0,00148
	Líquido	$7,99682 \times 10^{10}$	0,00053*	2,69121	0,00148*
	Água Pura	-	0,00053*	-	0,00148*
	Hidrato	-	-	-	0,00148
262,00	Vapor	0,96833	0,98676	2,80481	0,00161
	Líquido	$6,83193 \times 10^{10}$	0,00056*	2,80481	0,00161*
	Água Pura	-	0,00056*	-	0,00161*
	Hidrato	-	-	-	0,00161
263,00	Vapor	0,96733	0,98633	2,92234	0,00176
	Líquido	$5,84385 \times 10^{10}$	0,00058*	2,92234	0,00176*
	Água Pura	-	0,00058*	-	0,00176*
	Hidrato	-	-	-	0,00176
264,00	Vapor	0,96631	0,98590	3,04390	0,00191
	Líquido	$5,00470 \times 10^{10}$	0,00061*	3,04390	0,00191*
	Água Pura	-	0,00061*	-	0,00191*
	Hidrato	-	-	-	0,00191
265,00	Vapor	0,96527	0,98545	3,16959	0,00208
	Líquido	$4,29116 \times 10^{10}$	0,00063*	3,16959	0,00208*
	Água Pura	-	0,00063*	-	0,00208*
	Hidrato	-	-	-	0,00208
266,00	Vapor	0,96420	0,98499	3,29952	0,00226
	Líquido	$3,68367 \times 10^{10}$	0,00066*	3,29952	0,00226*
	Água Pura	-	0,00066*	-	0,00226*
	Hidrato	-	-	-	0,00226
267,00	Vapor	0,96310	0,98453	3,43380	0,00246
	Líquido	$3,16586 \times 10^{10}$	0,00069*	3,43380	0,00246*
	Água Pura	-	0,00069*	-	0,00246*
	Hidrato	-	-	-	0,00246
268,00	Vapor	0,96198	0,98405	3,57255	0,00267
	Líquido	$2,72397 \times 10^{10}$	0,00072*	3,57255	0,00267*
	Água Pura	-	0,00072*	-	0,00267*

(Continuação) Tabela B.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_2H_6}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_2H_6}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
269,00	Hidrato	-	-	-	0,00267
	Vapor	0,96084	0,98356	3,71587	0,00289
	Líquido	2,34641x10 ¹⁰	0,00075*	3,71587	0,00289*
	Água Pura	-	0,00075*	-	0,00289*
270,00	Hidrato	-	-	-	0,00289
	Vapor	0,95967	0,98306	3,86388	0,00314
	Líquido	2,02345x10 ¹⁰	0,00078*	3,86388	0,00314*
	Água Pura	-	0,00078*	-	0,00314*
271,00	Hidrato	-	-	-	0,00314
	Vapor	0,95848	0,98255	4,01669	0,00340
	Líquido	1,74687x10 ¹⁰	0,00081*	4,01669	0,00340*
	Água Pura	-	0,00081*	-	0,00340*
272,00	Hidrato	-	-	-	0,00340
	Vapor	0,95726	0,98203	4,17443	0,00368
	Líquido	1,50975x10 ¹⁰	0,00084*	4,17443	0,00368*
	Água Pura	-	0,00084*	-	0,00368*
273,00	Hidrato	-	-	-	0,00368
	Vapor	0,95601	0,98149	4,33722	0,00398
	Líquido	1,30622x10 ¹⁰	0,00088*	4,33722	0,00398*
	Água Pura	-	0,00088*	-	0,00398*
274,00	Hidrato	-	-	-	0,00398
	Vapor	0,94962	0,97884	4,99147	0,00430
	Líquido	1,01709x10 ¹⁰	0,00082	4,99147	0,00430
	Água Pura	-	0,00082	-	0,00430
275,00	Hidrato	-	-	-	0,00430
	Vapor	0,94385	0,97645	5,59280	0,00465
	Líquido	8,14459x10 ⁹	0,00078	5,59280	0,00465
	Água Pura	-	0,00078	-	0,00465
276,00	Hidrato	-	-	-	0,00465
	Vapor	0,93738	0,97378	6,26512	0,00503
	Líquido	6,52506 x10 ⁹	0,00075	6,26512	0,00503
	Água Pura	-	0,00075	-	0,00503
277,00	Hidrato	-	-	-	0,00503
	Vapor	0,93014	0,97081	7,01677	0,00543
	Líquido	5,22943 x10 ⁹	0,00072	7,01677	0,00543
	Água Pura	-	0,00072	-	0,00543
278,00	Hidrato	-	-	-	0,00543
	Vapor	0,92199	0,96749	7,85718	0,00586
	Líquido	4,19194 x10 ⁹	0,00069	7,85718	0,00586
	Água Pura	-	0,00069	-	0,00586
279,00	Hidrato	-	-	-	0,00586
	Vapor	0,91281	0,96378	8,79692	0,00632
	Líquido	3,36042 x10 ⁹	0,00066	8,79692	0,00632

(Continuação) Tabela B.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_2H_6}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_2H_6}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
280,00	Água Pura	-	0,00066	-	0,00632
	Hidrato	-	-	-	0,00632
	Vapor	0,90242	0,95962	9,84797	0,00681
	Líquido	2,69337x10 ⁹	0,00062	9,84797	0,00681
281,00	Água Pura	-	0,00062	-	0,00681
	Hidrato	-	-	-	0,00681
	Vapor	0,89063	0,95497	11,02389	0,00734
	Líquido	2,15778x10 ⁹	0,00059	11,02389	0,00734
282,00	Água Pura	-	0,00059	-	0,00734
	Hidrato	-	-	-	0,00734
	Vapor	0,87717	0,94976	12,34015	0,00791
	Líquido	1,72734x10 ⁹	0,00056	12,34015	0,00791
283,00	Água Pura	-	0,00056	-	0,00791
	Hidrato	-	-	-	0,00791
	Vapor	0,86170	0,94393	13,81450	0,00852
	Líquido	1,38104x10 ⁹	0,00053	13,81450	0,00852
284,00	Água Pura	-	0,00053	-	0,00852
	Hidrato	-	-	-	0,00852
	Vapor	0,84374	0,93742	15,46759	0,00917
	Líquido	1,10206x10 ⁹	0,00050	15,46759	0,00917
285,00	Água Pura	-	0,00050	-	0,00917
	Hidrato	-	-	-	0,00917
	Vapor	0,82262	0,93021	17,32375	0,00987
	Líquido	8,76933x10 ⁸	0,00047	17,32375	0,00987
286,00	Água Pura	-	0,00047	-	0,00987
	Hidrato	-	-	-	0,00987
	Vapor	0,79724	0,92244	19,41260	0,01063
	Líquido	6,94697x10 ⁸	0,00044	19,41260	0,01063
287,00	Água Pura	-	0,00044	-	0,01063
	Hidrato	-	-	-	0,01063
	Vapor	0,76564	0,91491	21,77213	0,01144
	Líquido	5,46280x10 ⁸	0,00040	21,77213	0,01144
288,00	Água Pura	-	0,00040	-	0,01144
	Hidrato	-	-	-	0,01144
	Vapor	0,39170	0,62806	28,36350	0,01281
	Líquido	2,16926x10 ⁸	0,00018	28,36350	0,01281
289,00	Água Pura	-	0,00018	-	0,01281
	Hidrato	-	-	-	0,01281
	Vapor	0,27913	0,41712	34,05576	0,01440
	Líquido	1,31927x10 ⁸	0,00012	34,05576	0,01440
	Água Pura	-	0,00012	-	0,01440
	Hidrato	-	-	-	0,01440

(Continuação) Tabela B.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_2H_6}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_2H_6}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
290,00	Vapor	0,23165	0,32075	41,27208	0,01628
	Líquido	9,40164x10 ⁷	0,00009	41,27208	0,01628
	Água Pura	-	0,00009	-	0,01628
	Hidrato	-	-	-	0,01628
291,00	Vapor	0,20995	0,26815	50,42767	0,01850
	Líquido	7,35706x10 ⁷	0,00008	50,42767	0,01850
	Água Pura	-	0,00008	-	0,01850
	Hidrato	-	-	-	0,01850
292,00	Vapor	0,20176	0,23676	62,07963	0,02111
	Líquido	6,13488x10 ⁷	0,00007	62,07963	0,02111
	Água Pura	-	0,00007	-	0,02111
	Hidrato	-	-	-	0,02111
293,00	Vapor	0,20234	0,21734	76,96916	0,02419
	Líquido	5,36294x10 ⁷	0,00006	76,96916	0,02419
	Água Pura	-	0,00006	-	0,02419
	Hidrato	-	-	-	0,02419
294,00	Vapor	0,20973	0,20548	96,08332	0,02783
	Líquido	4,86601x10 ⁷	0,00006	96,08332	0,02783
	Água Pura	-	0,00006	-	0,02783
	Hidrato	-	-	-	0,02783
295,00	Vapor	0,22325	0,19882	120,74101	0,03214
	Líquido	4,55284x10 ⁷	0,00006	120,74101	0,03214
	Água Pura	-	0,00006	-	0,03214
	Hidrato	-	-	-	0,03214
296,00	Vapor	0,24303	0,19608	152,71194	0,03724
	Líquido	4,37284x10 ⁷	0,00006	152,71194	0,03724
	Água Pura	-	0,00006	-	0,03724
	Hidrato	-	-	-	0,03724
297,00	Vapor	0,26971	0,19648	194,38183	0,04331
	Líquido	4,29723x10 ⁷	0,00006	194,38183	0,04331
	Água Pura	-	0,00006	-	0,04331
	Hidrato	-	-	-	0,04331
298,00	Vapor	0,30445	0,19959	248,98233	0,05055
	Líquido	4,31011x10 ⁷	0,00006	248,98233	0,05055
	Água Pura	-	0,00006	-	0,05055
	Hidrato	-	-	-	0,05055
299,00	Vapor	0,34894	0,20519	320,91267	0,05919
	Líquido	4,40387x10 ⁷	0,00006	320,91267	0,05919
	Água Pura	-	0,00006	-	0,05919
	Hidrato	-	-	-	0,05919
300,00	Vapor	0,40554	0,21320	416,19170	0,06954
	Líquido	4,57693x10 ⁷	0,00007	416,19170	0,06954
	Água Pura	-	0,00007	-	0,06954

(Conclusão) Tabela B.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_2H_6}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_2H_6}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
	Hidrato	-	-	-	0,06954

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela B.3 – Frações de ocupação do etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P (bar)	$\theta_{C_2H_6}^s$	$\theta_{C_2H_6}^l$
260,00	2,662	0,00000	0,98845
261,00	2,778	0,00000	0,98826
262,00	2,898	0,00000	0,98808
263,00	3,023	0,00000	0,98790
264,00	3,152	0,00000	0,98771
265,00	3,286	0,00000	0,98753
266,00	3,424	0,00000	0,98734
267,00	3,568	0,00000	0,98715
268,00	3,716	0,00000	0,98696
269,00	3,870	0,00000	0,98677
270,00	4,029	0,00000	0,98658
271,00	4,194	0,00000	0,98638
272,00	4,365	0,00000	0,98619
273,00	4,541	0,00000	0,98599
274,00	5,261	0,00000	0,98678
275,00	5,930	0,00000	0,98757
276,00	6,689	0,00000	0,98830
277,00	7,549	0,00000	0,98900
278,00	8,528	0,00000	0,98966
279,00	9,644	0,00000	0,99028
280,00	10,920	0,00000	0,99087
281,00	12,385	0,00000	0,99142
282,00	14,076	0,00000	0,99194
283,00	16,041	0,00000	0,99244
284,00	18,342	0,00000	0,99291
285,00	21,070	0,00000	0,99335
286,00	24,361	0,00000	0,99377
287,00	28,449	0,00000	0,99417
288,00	72,432	0,00000	0,99487
289,00	122,040	0,00000	0,99551
290,00	178,220	0,00000	0,99612
291,00	240,263	0,00000	0,99667
292,00	307,773	0,00000	0,99717
293,00	380,498	0,00000	0,99761
294,00	458,273	0,00000	0,99799

(Conclusão) Tabela B.3 – Frações de ocupação do etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P (bar)	$\theta_{C_2H_6}^s$	$\theta_{C_2H_6}^l$
295,00	540,983	0,00000	0,99862
296,00	628,551	0,00000	0,99886
297,00	720,923	0,00000	0,99892
298,00	818,067	0,00000	0,99907
299,00	919,963	0,00000	0,99925
300,00	1026,604	0,00000	0,99939

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela B.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Deaton e Frost (1946) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
263,60	3,130	3,100	0,967
266,50	3,570	3,495	2,088
269,30	4,050	3,917	3,273
272,00	4,570	4,365	4,495
273,70	5,100	5,075	0,482
274,80	5,790	5,790	0,006
275,90	6,620	6,609	0,173
277,60	8,140	8,121	0,230
278,70	9,310	9,293	0,179
279,30	10,700	10,009	6,462
279,80	10,830	10,651	1,657
280,40	11,650	11,482	1,446
280,90	12,550	12,229	2,555
281,50	13,450	13,200	1,859
282,10	14,480	14,260	1,521
282,60	15,580	15,219	2,319
283,20	16,890	16,472	2,477
284,30	19,860	19,110	3,774
285,40	23,030	22,309	3,131
286,50	27,300	26,284	3,721

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela B.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Galloway et al. (1970) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
277,59	8,136	8,115	0,252
277,71	8,232	8,227	0,070
282,54	15,513	15,097	2,754
284,00	18,885	18,342	2,959

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela B.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Grigoriou (1980) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
277,50	7,800	8,023	2,857
278,10	8,400	8,633	2,775
279,90	10,400	10,784	3,695
281,50	13,800	13,200	4,348
283,30	16,600	16,692	0,556
284,50	21,000	19,646	6,450
286,50	26,200	26,284	0,322

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela B.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nakano, Yamamoto e Ohgaki (1998) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
290,85	230,000	230,601	0,261
291,16	250,200	250,705	0,202
291,36	262,100	263,952	0,707
291,66	287,300	284,224	1,071
291,90	305,600	300,784	1,576
292,12	316,700	316,228	0,149
292,36	336,300	333,363	0,873
292,56	343,900	347,869	1,154
293,01	391,500	381,251	2,618
293,24	406,200	398,709	1,844
293,35	415,700	407,152	2,056
293,56	424,900	423,438	0,344
293,61	433,200	427,348	1,351
293,95	453,700	454,266	0,125

(Conclusão) Tabela B.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nakano, Yamamoto e Ohgaki (1998) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
294,76	519,200	520,687	0,286
295,60	598,300	592,945	0,895
295,80	608,600	610,651	0,337
295,91	616,000	620,472	0,726
296,51	675,200	675,063	0,020
297,57	773,000	775,712	0,351
297,65	774,300	783,525	1,191
297,73	780,900	791,369	1,341
298,01	821,900	819,062	0,345

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela B.8 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nixdorf e Oellrich (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,68	4,990	5,063	1,469
274,70	5,650	5,721	1,250
275,64	6,350	6,405	0,861
276,62	7,150	7,209	0,830
277,61	8,120	8,131	0,138
278,66	9,260	9,248	0,133
279,65	10,500	10,453	0,444
280,67	11,910	11,879	0,262
281,63	13,510	13,422	0,654
282,66	15,460	15,339	0,784
283,49	17,340	17,121	1,260
284,63	20,320	20,004	1,557
285,48	22,970	22,568	1,749
286,50	26,980	26,284	2,579
287,61	32,440	31,525	2,821

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela B.9 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Yasuda e Ohmura (2008) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_2H_6 + H_2O$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
261,80	2,810	2,874	2,270
264,30	3,150	3,192	1,321
267,20	3,590	3,597	0,200
267,30	3,600	3,612	0,330
267,40	3,620	3,627	0,184
267,60	3,660	3,656	0,099
269,70	4,030	3,981	1,213
271,80	4,400	4,330	1,590
271,90	4,430	4,347	1,867
272,00	4,430	4,365	1,477
272,20	4,480	4,399	1,800
272,40	4,510	4,434	1,677
272,60	4,550	4,470	1,766
272,80	4,590	4,505	1,849
273,10	4,630	4,703	1,568
273,20	4,660	4,781	2,604
273,30	4,750	4,839	1,868
273,50	4,860	4,956	1,967
273,70	4,980	5,075	1,916
273,90	5,120	5,198	1,527
274,10	5,240	5,324	1,603
274,30	5,370	5,453	1,545
274,70	5,680	5,721	0,716
275,10	5,960	6,002	0,704
275,50	6,260	6,298	0,602
275,70	6,370	6,451	1,274
275,90	6,580	6,609	0,434

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE C – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA PROPANO + ÁGUA

Tabela C.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P (bar)	$Y_{C_3H_8}$	Y_{H_2O}	$X_{C_3H_8}$	X_{H_2O}
260,00	0,898	0,9984977392	0,0015022608	0,0000000000	1,0000000000
261,00	0,943	0,9984397295	0,0015602705	0,0000000000	1,0000000000
262,00	0,990	0,9983801976	0,0016198024	0,0000000000	1,0000000000
263,00	1,039	0,9983191322	0,0016808678	0,0000000000	1,0000000000
264,00	1,090	0,9982565228	0,0017434772	0,0000000000	1,0000000000
265,00	1,144	0,9981923603	0,0018076397	0,0000000000	1,0000000000
266,00	1,199	0,9981266365	0,0018733635	0,0000000000	1,0000000000
267,00	1,257	0,9980593445	0,0019406555	0,0000000000	1,0000000000
268,00	1,317	0,9979904785	0,0020095215	0,0000000000	1,0000000000
269,00	1,380	0,9979200342	0,0020799658	0,0000000000	1,0000000000
270,00	1,446	0,9978480084	0,0021519916	0,0000000000	1,0000000000
271,00	1,514	0,9977743993	0,0022256007	0,0000000000	1,0000000000
272,00	1,585	0,9976992066	0,0023007934	0,0000000000	1,0000000000
273,00	1,658	0,9976224314	0,0023775686	0,0000000000	1,0000000000
274,00	2,029	0,9979018560	0,0020981440	0,0000000000	1,0000000000
275,00	2,526	0,9981827531	0,0018172469	0,0000000000	1,0000000000
276,00	3,153	0,9984320257	0,0015679743	0,0000000000	1,0000000000
277,00	3,950	0,9986539576	0,0013460424	0,0000000000	1,0000000000
278,00	4,971	0,9988525870	0,0011474130	0,0000000000	1,0000000000
279,00	6,302	0,9990319686	0,0009680314	0,0000000000	1,0000000000
280,00	8,074	0,9991967806	0,0008032194	0,0000000000	1,0000000000
281,00	10,538	0,9993544153	0,0006455847	0,0000000000	1,0000000000
282,00	14,345	0,9995321830	0,0004678170	0,0000000000	1,0000000000

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela C.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema C₃H₈ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_3H_8}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_3H_8}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
260,00	Vapor	0,97990	1,00372	0,87854	0,00135
	Líquido	3,01373x10 ¹⁵	0,00151*	0,87854	0,00135*
	Água Pura	-	0,00151*	-	0,00135*
	Hidrato	-	-	-	0,00135
261,00	Vapor	0,97911	1,00387	0,92188	0,00148
	Líquido	2,40273x10 ¹⁵	0,00157*	0,92188	0,00148*
	Água Pura	-	0,00157*	-	0,00148*
	Hidrato	-	-	-	0,00148
262,00	Vapor	0,97830	1,00404	0,96702	0,00161
	Líquido	1,91904x10 ¹⁵	0,00163*	0,96702	0,00161*
	Água Pura	-	0,00163*	-	0,00161*
	Hidrato	-	-	-	0,00161
263,00	Vapor	0,97746	1,00421	1,01403	0,00175
	Líquido	1,53545x10 ¹⁵	0,00169*	1,01403	0,00175*
	Água Pura	-	0,00169*	-	0,00175*
	Hidrato	-	-	-	0,00175
264,00	Vapor	0,97660	1,00439	1,06295	0,00191
	Líquido	1,23069x10 ¹⁵	0,00175*	1,06295	0,00191*
	Água Pura	-	0,00175*	-	0,00191*
	Hidrato	-	-	-	0,00191
265,00	Vapor	0,97571	1,00457	1,11387	0,00208
	Líquido	9,88120x10 ¹⁴	0,00182*	1,11387	0,00208*
	Água Pura	-	0,00182*	-	0,00208*
	Hidrato	-	-	-	0,00208
266,00	Vapor	0,97480	1,00477	1,16684	0,00226
	Líquido	7,94720x10 ¹⁴	0,00188*	1,16684	0,00226*
	Água Pura	-	0,00188*	-	0,00226*
	Hidrato	-	-	-	0,00226
267,00	Vapor	0,97385	1,00496	1,22192	0,00245
	Líquido	6,40253x10 ¹⁴	0,00195*	1,22192	0,00245*
	Água Pura	-	0,00195*	-	0,00245*
	Hidrato	-	-	-	0,00245
268,00	Vapor	0,97288	1,00517	1,27919	0,00266
	Líquido	5,16670x10 ¹⁴	0,00202*	1,27919	0,00266*
	Água Pura	-	0,00202*	-	0,00266*
	Hidrato	-	-	-	0,00266
269,00	Vapor	0,97188	1,00538	1,33872	0,00289
	Líquido	4,17627x10 ¹⁴	0,00209*	1,33872	0,00289*
	Água Pura	-	0,00209*	-	0,00289*
	Hidrato	-	-	-	0,00289
270,00	Vapor	0,97085	1,00561	1,40057	0,00313
	Líquido	3,38120x10 ¹⁴	0,00216*	1,40057	0,00313*
	Água Pura	-	0,00216*	-	0,00313*

(Continuação) Tabela C.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema C₃H₈ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_3H_8}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_3H_8}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
271,00	Hidrato	-	-	-	0,00313
	Vapor	0,96980	1,00584	1,46482	0,00339
	Líquido	2,74190x10 ¹⁴	0,00224*	1,46482	0,00339*
	Água Pura	-	0,00224*	-	0,00339*
272,00	Hidrato	-	-	-	0,00339
	Vapor	0,96871	1,00607	1,53155	0,00367
	Líquido	2,22700x10 ¹⁴	0,00231*	1,53155	0,00367*
	Água Pura	-	0,00231*	-	0,00367*
273,00	Hidrato	-	-	-	0,00367
	Vapor	0,96759	1,00632	1,60082	0,00397
	Líquido	1,81163x10 ¹⁴	0,00239*	1,60082	0,00397*
	Água Pura	-	0,00239*	-	0,00397*
274,00	Hidrato	-	-	-	0,00397
	Vapor	0,96076	1,00789	1,94522	0,00429
	Líquido	1,26352x10 ¹⁴	0,00211	1,94522	0,00429
	Água Pura	-	0,00211	-	0,00429
275,00	Hidrato	-	-	-	0,00429
	Vapor	0,95167	1,01012	2,39969	0,00464
	Líquido	8,67386x10 ¹³	0,00184	2,39969	0,00464
	Água Pura	-	0,00184	-	0,00464
276,00	Hidrato	-	-	-	0,00464
	Vapor	0,94033	1,01311	2,96039	0,00501
	Líquido	5,94935x10 ¹³	0,00159	2,96039	0,00501
	Água Pura	-	0,00159	-	0,00501
277,00	Hidrato	-	-	-	0,00501
	Vapor	0,92607	1,01727	3,65270	0,00541
	Líquido	4,07374x10 ¹³	0,00137	3,65270	0,00541
	Água Pura	-	0,00137	-	0,00541
278,00	Hidrato	-	-	-	0,00541
	Vapor	0,90795	1,02324	4,50859	0,00584
	Líquido	2,78134x10 ¹³	0,00117	4,50859	0,00584
	Água Pura	-	0,00117	-	0,00584
279,00	Hidrato	-	-	-	0,00584
	Vapor	0,88455	1,03233	5,56882	0,00630
	Líquido	1,88984x10 ¹³	0,00100	5,56882	0,00630
	Água Pura	-	0,00100	-	0,00630
280,00	Hidrato	-	-	-	0,00630
	Vapor	0,85355	1,04744	6,88642	0,00679
	Líquido	1,27372x10 ¹³	0,00084	6,88642	0,00679
	Água Pura	-	0,00084	-	0,00679
281,00	Hidrato	-	-	-	0,00679
	Vapor	0,81033	1,07726	8,53350	0,00733

(Conclusão) Tabela C.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_3H_8}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_3H_8}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
282,00	Líquido	$8,45769 \times 10^{12}$	0,00070	8,53350	0,00733
	Água Pura	-	0,00070	-	0,00733
	Hidrato	-	-	-	0,00733
	Vapor	0,74081	1,17898	10,62196	0,00791
	Líquido	$5,41444 \times 10^{12}$	0,00055	10,62196	0,00791
	Água Pura	-	0,00055	-	0,00791
	Hidrato	-	-	-	0,00791

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.3 – Frações de ocupação do propano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P (bar)	$\theta_{C_3H_8}^s$	$\theta_{C_3H_8}^l$
260,00	0,898	0,00000	0,99900
261,00	0,943	0,00000	0,99898
262,00	0,990	0,00000	0,99895
263,00	1,039	0,00000	0,99893
264,00	1,090	0,00000	0,99890
265,00	1,144	0,00000	0,99888
266,00	1,199	0,00000	0,99885
267,00	1,257	0,00000	0,99882
268,00	1,317	0,00000	0,99880
269,00	1,380	0,00000	0,99877
270,00	1,446	0,00000	0,99874
271,00	1,514	0,00000	0,99871
272,00	1,585	0,00000	0,99868
273,00	1,658	0,00000	0,99865
274,00	2,029	0,00000	0,99882
275,00	2,526	0,00000	0,99897
276,00	3,153	0,00000	0,99911
277,00	3,950	0,00000	0,99923
278,00	4,971	0,00000	0,99934
279,00	6,302	0,00000	0,99943
280,00	8,074	0,00000	0,99951
281,00	10,538	0,00000	0,99958
282,00	14,345	0,00000	0,99964

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Heuvel, Peters e Arons (2002) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
276,77	3,680	3,749	1,871
277,01	3,770	3,959	5,003
277,22	4,050	4,153	2,536
277,36	4,250	4,288	0,892
277,44	4,330	4,367	0,862
277,87	4,730	4,823	1,972
278,01	5,270	4,983	5,446
278,22	4,830	5,234	8,363
278,55	5,470	5,658	3,436

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Godbole (1982) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
262,10	0,994	0,995	0,089
260,90	0,945	0,938	0,697
260,80	0,905	0,934	3,187

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Kubota et al. (1984) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %
273,25	1,720	1,724	0,204
273,35	1,740	1,761	1,225
273,55	1,810	1,840	1,631
273,65	1,870	1,880	0,533
273,95	1,990	2,007	0,850
274,15	2,070	2,096	1,278
274,65	2,320	2,339	0,819
274,85	2,390	2,444	2,263
276,15	3,230	3,261	0,951
276,75	3,710	3,732	0,591
277,65	4,550	4,584	0,741
278,05	5,000	5,030	0,595
278,15	5,170	5,149	0,411
278,35	5,420	5,396	0,434
278,45	5,520	5,525	0,098

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Nixdorf e Oellrich (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,55	1,860	1,840	1,101
273,89	2,080	1,981	4,768
274,52	2,370	2,273	4,082
275,47	2,910	2,803	3,692
276,36	3,510	3,418	2,624
277,32	4,350	4,249	2,327
277,87	4,940	4,823	2,363
278,04	5,120	5,018	1,992
278,30	5,410	5,333	1,418
278,52	5,670	5,618	0,921

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.8 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Reamer, Sage e Selleck (1952) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
278,59	6,840	5,718	16,399
277,21	4,137	4,139	0,054
275,71	3,047	2,953	3,100
274,32	2,406	2,174	9,642

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.9 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Verma, Hand e Katz (1974) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,90	1,880	1,985	5,593
274,60	2,190	2,313	5,639
275,10	2,500	2,582	3,298
275,70	2,880	2,949	2,408
276,20	3,220	3,297	2,405
276,70	3,610	3,690	2,216
277,40	4,250	4,327	1,822
278,00	5,120	4,971	2,902
278,40	5,620	5,461	2,838

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela C.10 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Yasuda e Ohmura (2008) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $C_3H_8 + H_2O$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
261,00	0,943	0,943	0,002
264,50	1,119	1,117	0,204
267,80	1,325	1,305	1,492
268,30	1,350	1,336	1,031
268,80	1,380	1,368	0,902
269,20	1,420	1,393	1,888
269,30	1,410	1,400	0,733
269,80	1,450	1,432	1,211
270,30	1,480	1,466	0,955
270,80	1,520	1,500	1,317
271,20	1,550	1,528	1,435
271,80	1,590	1,570	1,241
272,00	1,600	1,585	0,958
272,10	1,627	1,592	2,157
272,20	1,620	1,599	1,285
272,50	1,630	1,621	0,542
272,60	1,650	1,629	1,300
272,80	1,660	1,643	0,999
273,10	1,670	1,666	0,244
273,30	1,710	1,742	1,889
273,50	1,780	1,820	2,227
273,70	1,860	1,901	2,179
273,90	1,940	1,985	2,327
274,10	2,050	2,074	1,156
274,30	2,140	2,166	1,231
274,50	2,230	2,263	1,494
275,00	2,460	2,526	2,689
275,40	2,750	2,759	0,344
275,50	2,800	2,821	0,760
276,00	3,090	3,153	2,045

Fonte: Próprio Autor (2019)

**APÊNDICE D – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO
CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA BUTANO + ÁGUA**

Tabela D.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{C₄H₁₀}	Y _{H₂O}	X _{C₄H₁₀}	X _{H₂O}
260,00	0,521	0,9974183551	0,0025816449	0,0000000000	1,0000000000
261,00	0,555	0,9973580343	0,0026419657	0,0000000000	1,0000000000
262,00	0,591	0,9972972966	0,0027027034	0,0000000000	1,0000000000
263,00	0,630	0,9972361755	0,0027638245	0,0000000000	1,0000000000
264,00	0,670	0,9971747060	0,0028252940	0,0000000000	1,0000000000
265,00	0,713	0,9971129247	0,0028870753	0,0000000000	1,0000000000
266,00	0,759	0,9970508702	0,0029491298	0,0000000000	1,0000000000
267,00	0,807	0,9969885826	0,0030114174	0,0000000000	1,0000000000
268,00	0,857	0,9969261043	0,0030738957	0,0000000000	1,0000000000
269,00	0,911	0,9968634793	0,0031365207	0,0000000000	1,0000000000
270,00	0,967	0,9968007538	0,0031992462	0,0000000000	1,0000000000
271,00	1,027	0,9967379764	0,0032620236	0,0000000000	1,0000000000
272,00	1,090	0,9966751976	0,0033248024	0,0000000000	1,0000000000
273,00	1,156	0,9966124703	0,0033875297	0,0000000000	1,0000000000
274,00	1,340	0,9968451253	0,0031548747	0,0000000000	1,0000000000
275,00	1,662	0,9972631800	0,0027368200	0,0000000000	1,0000000000
276,00	220,666	0,9999262260	0,0000737740	0,0000000000	1,0000000000

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela D.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_4H_{10}}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_4H_{10}}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
260,00	Vapor	0,98189	1,00608	0,51030	0,00135
	Líquido	1,52197x10 ¹⁹	0,00260*	0,51030	0,00135*
	Água Pura	-	0,00260*	-	0,00135*
	Hidrato	-	-	-	0,00135
261,00	Vapor	0,98091	1,00643	0,54323	0,00148
	Líquido	1,13388x10 ¹⁹	0,00266*	0,54323	0,00148*
	Água Pura	-	0,00266*	-	0,00148*
	Hidrato	-	-	-	0,00148
262,00	Vapor	0,97987	1,00680	0,57802	0,00161
	Líquido	8,46731x10 ¹⁸	0,00272*	0,57802	0,00161*
	Água Pura	-	0,00272*	-	0,00161*
	Hidrato	-	-	-	0,00161
263,00	Vapor	0,97879	1,00719	0,61477	0,00175
	Líquido	6,33758x10 ¹⁸	0,00278*	0,61477	0,00175*
	Água Pura	-	0,00278*	-	0,00175*
	Hidrato	-	-	-	0,00175
264,00	Vapor	0,97765	1,00760	0,65356	0,00191
	Líquido	4,75432x10 ¹⁸	0,00285*	0,65356	0,00191*
	Água Pura	-	0,00285*	-	0,00191*
	Hidrato	-	-	-	0,00191
265,00	Vapor	0,97647	1,00804	0,69448	0,00208
	Líquido	3,57461x10 ¹⁸	0,00291*	0,69448	0,00208*
	Água Pura	-	0,00291*	-	0,00208*
	Hidrato	-	-	-	0,00208
266,00	Vapor	0,97523	1,00849	0,73765	0,00226
	Líquido	2,69359x10 ¹⁸	0,00297*	0,73765	0,00226*
	Água Pura	-	0,00297*	-	0,00226*
	Hidrato	-	-	-	0,00226
267,00	Vapor	0,97393	1,00897	0,78317	0,00245
	Líquido	2,03415x10 ¹⁸	0,00304*	0,78317	0,00245*
	Água Pura	-	0,00304*	-	0,00245*
	Hidrato	-	-	-	0,00245
268,00	Vapor	0,97258	1,00948	0,83114	0,00266
	Líquido	1,53948x10 ¹⁸	0,00310*	0,83114	0,00266*
	Água Pura	-	0,00310*	-	0,00266*
	Hidrato	-	-	-	0,00266
269,00	Vapor	0,97116	1,01001	0,88167	0,00289
	Líquido	1,16758x10 ¹⁸	0,00317*	0,88167	0,00289*
	Água Pura	-	0,00317*	-	0,00289*
	Hidrato	-	-	-	0,00289
270,00	Vapor	0,96968	1,01057*	0,93489	0,00313*
	Líquido	8,87393x10 ¹⁷	0,00323*	0,93489	0,00313*
	Água Pura	-	0,00323	-	0,00313

(Conclusão) Tabela D.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{C_4H_{10}}$	$\hat{\Phi}_{H_2O}$	$\hat{f}_{C_4H_{10}}$ (bar)	\hat{f}_{H_2O} (bar)
271,00	Hidrato	-	-	-	0,00313
	Vapor	0,96814	1,01116	0,99092	0,00339
	Líquido	6,75841x10 ¹⁷	0,00330*	0,99092	0,00339*
	Água Pura	-	0,00330*	-	0,00339*
272,00	Hidrato	-	-	-	0,00339
	Vapor	0,96652	1,01178	1,04987	0,00367
	Líquido	5,15778x10 ¹⁷	0,00336*	1,04987	0,00367*
	Água Pura	-	0,00336*	-	0,00367*
273,00	Hidrato	-	-	-	0,00367
	Vapor	0,96484	1,01244	1,11189	0,00397
	Líquido	3,94419x10 ¹⁷	0,00343*	1,11189	0,00397*
	Água Pura	-	0,00343*	-	0,00397*
274,00	Hidrato	-	-	-	0,00397
	Vapor	0,95968	1,01450	1,28153	0,00429
	Líquido	2,76831x10 ¹⁷	0,00320	1,28153	0,00429
	Água Pura	-	0,00320	-	0,00429
275,00	Hidrato	-	-	-	0,00429
	Vapor	0,95049	1,01834	1,57572	0,00463
	Líquido	1,81797x10 ¹⁷	0,00279	1,57572	0,00463
	Água Pura	-	0,00279	-	0,00463
276,00	Hidrato	-	-	-	0,00463
	Vapor	0,01982	0,38410	4,37378	0,00625
	Líquido	2,87646x10 ¹⁵	0,00003	4,37378	0,00625
	Água Pura	-	0,00003	-	0,00625
	Hidrato	-	-	-	0,00625

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela D.3 – Frações de ocupação do iso-butano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{C_4H_{10}}^S$	$\theta_{C_4H_{10}}^L$
260,00	0,521	0,00000	0,99900
261,00	0,555	0,00000	0,99898
262,00	0,591	0,00000	0,99895
263,00	0,630	0,00000	0,99893
264,00	0,670	0,00000	0,99890
265,00	0,713	0,00000	0,99887
266,00	0,759	0,00000	0,99885
267,00	0,807	0,00000	0,99882
268,00	0,857	0,00000	0,99879
269,00	0,911	0,00000	0,99877
270,00	0,967	0,00000	0,99874
271,00	1,027	0,00000	0,99871
272,00	1,090	0,00000	0,99868
273,00	1,156	0,00000	0,99865
274,00	1,340	0,00000	0,99881
275,00	1,662	0,00000	0,99897
276,00	220,666	0,00000	0,99961

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela D.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Buleiko, Grigoriev e Mendoza (2018) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
260,56	0,540	0,540	0,005
262,06	0,590	0,594	0,633
264,18	0,670	0,678	1,184
265,99	0,740	0,758	2,454
267,4	0,800	0,826	3,311
268,64	0,860	0,891	3,618
269,2	0,890	0,922	3,569
270,11	0,940	0,974	3,577
270,96	1,000	1,024	2,443
271,6	1,040	1,064	2,333
272,01	1,080	1,091	0,973
272,58	1,130	1,128	0,179
272,81	1,160	1,143	1,429
273,47	1,260	1,196	5,106
273,76	1,320	1,272	3,613
274,05	1,400	1,354	3,281

(Conclusão) Tabela D.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Buleiko, Grigoriev e Mendoza (2018) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
274,33	1,470	1,438	2,165
274,52	1,520	1,498	1,425
274,88	1,610	1,620	0,600
275,12	1,670	1,706	2,169

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela D.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Godbole (1982) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
269,50	0,913	0,939	2,802
269,40	0,897	0,933	4,007
268,10	0,855	0,862	0,869
263,30	0,664	0,642	3,349

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela D.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Rouher e Barduhn (1969) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,48	1,216	1,198	1,497
273,50	1,217	1,203	1,085
273,57	1,233	1,222	0,937
273,58	1,240	1,224	1,248
273,68	1,263	1,251	0,973
273,76	1,287	1,272	1,118
273,86	1,317	1,300	1,285
273,95	1,345	1,325	1,483
273,96	1,344	1,328	1,173
273,98	1,347	1,334	0,993
274,07	1,374	1,360	1,037
274,15	1,403	1,384	1,396
274,20	1,402	1,398	0,244
274,30	1,433	1,429	0,254
274,40	1,474	1,460	0,939
274,55	1,507	1,508	0,102
274,56	1,513	1,511	0,097

(Conclusão) Tabela D.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Rouher e Barduhn (1969) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
274,65	1,569	1,541	1,796
274,82	1,596	1,599	0,180
274,96	1,643	1,648	0,291
275,00	1,679	1,662	0,964
275,05	1,686	1,680	0,319

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela D.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Schneider e Farrar (1968) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
275,05	1,669	1,680	0,660
274,98	1,651	1,644	0,378
274,91	1,626	1,630	0,243
274,41	1,412	1,463	3,634
274,15	1,373	1,384	0,729
273,90	1,302	1,311	0,668
273,63	1,243	1,237	0,484
273,10	1,092	1,163	6,474
272,76	1,088	1,140	4,831
272,75	1,018	1,139	11,917
272,27	1,050	1,107	5,494
272,15	1,030	1,100	6,808
271,15	0,951	1,036	8,997

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela D.8 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Thakore e Holder (1987) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema i-C₄H₁₀ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
274,35	1,280	1,444	12,843
274,65	1,550	1,541	0,580

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE E – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA

Tabela E.1 – Temperatura, pressão e frações molares no equilíbrio termodinâmico para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CO₂}	Y _{H₂O}	X _{CO₂}	X _{H₂O}
260,00	6,318	0,9997635997	0,0002364003	0,0000167873	0,9999832127
261,00	6,637	0,9997534823	0,0002465177	0,0000180375	0,9999819625
262,00	6,968	0,9997429529	0,0002570471	0,0000193658	0,9999806342
263,00	7,311	0,9997319919	0,0002680081	0,0000207756	0,9999792244
264,00	7,667	0,9997205788	0,0002794212	0,0000222707	0,9999777293
265,00	8,036	0,9997086919	0,0002913081	0,0000238545	0,9999761455
266,00	8,418	0,9996963081	0,0003036919	0,0000255309	0,9999744691
267,00	8,813	0,9996834033	0,0003165967	0,0000273035	0,9999726965
268,00	9,221	0,9996699523	0,0003300477	0,0000291762	0,9999708238
269,00	9,642	0,9996559282	0,0003440718	0,0000311526	0,9999688474
270,00	10,076	0,9996413030	0,0003586970	0,0000332367	0,9999667633
271,00	10,524	0,9996260474	0,0003739526	0,0000354321	0,9999645679
272,00	10,985	0,9996101307	0,0003898693	0,0000377427	0,9999622573
273,00	12,657	0,9996253188	0,0003746812	0,0000439250	0,9999560750
274,00	14,167	0,9996304986	0,0003695014	0,0000497281	0,9999502719
275,00	15,855	0,9996348398	0,0003651602	0,0000562074	0,9999437926
276,00	17,768	0,9996386165	0,0003613835	0,0000634990	0,9999365010
277,00	19,946	0,9996416927	0,0003583073	0,0000717003	0,9999282997
278,00	22,438	0,9996438739	0,0003561261	0,0000809198	0,9999190802
279,00	25,309	0,9996448674	0,0003551326	0,0000912776	0,9999087224
280,00	28,647	0,9996442015	0,0003557985	0,0001029070	0,9998970930
281,00	32,578	0,9996410428	0,0003589572	0,0001159546	0,9998840454
282,00	37,297	0,9996336926	0,0003663074	0,0001305803	0,9998694197
283,00	75,023	0,9977720854	0,0022279146	0,0001548579	0,9998451421
284,00	162,252	0,9973154360	0,0026845640	0,0001711595	0,9998288405

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela E.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,95240	0,91181	6,01548	0,00136
	Líquido	5,67202x10 ⁴	0,00022*	6,01548	0,00136*
	Água Pura	-	0,00022*	-	0,00136*
	Hidrato	-	-	-	0,00136
261,00	Vapor	0,95059	0,90834	6,30706	0,00149
	Líquido	5,26878x10 ⁴	0,00022*	6,30706	0,00149*
	Água Pura	-	0,00022*	-	0,00149*
	Hidrato	-	-	-	0,00149
262,00	Vapor	0,94874	0,90478	6,60878	0,00162
	Líquido	4,89778x10 ⁴	0,00023*	6,60878	0,00162*
	Água Pura	-	0,00023*	-	0,00162*
	Hidrato	-	-	-	0,00162
263,00	Vapor	0,94685	0,90113	6,92071	0,00177
	Líquido	4,55626x10 ⁴	0,00024*	6,92071	0,00177*
	Água Pura	-	0,00024*	-	0,00177*
	Hidrato	-	-	-	0,00177
264,00	Vapor	0,94491	0,89741	7,24291	0,00192
	Líquido	4,24167x10 ⁴	0,00025*	7,24291	0,00192*
	Água Pura	-	0,00025*	-	0,00192*
	Hidrato	-	-	-	0,00192
265,00	Vapor	0,94294	0,89360	7,57544	0,00209
	Líquido	3,95173x10 ⁴	0,00026*	7,57544	0,00209*
	Água Pura	-	0,00026*	-	0,00209*
	Hidrato	-	-	-	0,00209
266,00	Vapor	0,94093	0,88971	7,91831	0,00227
	Líquido	3,68435x10 ⁴	0,00027*	7,91831	0,00227*
	Água Pura	-	0,00027*	-	0,00227*
	Hidrato	-	-	-	0,00227
267,00	Vapor	0,93889	0,88575	8,27153	0,00247
	Líquido	3,43762x10 ⁴	0,00028*	8,27153	0,00247*
	Água Pura	-	0,00028*	-	0,00247*
	Hidrato	-	-	-	0,00247
268,00	Vapor	0,93681	0,88171	8,63510	0,00268
	Líquido	3,20981x10 ⁴	0,00029*	8,63510	0,00268*
	Água Pura	-	0,00029*	-	0,00268*
	Hidrato	-	-	-	0,00268
269,00	Vapor	0,93470	0,87759	9,00897	0,00291
	Líquido	2,99934x10 ⁴	0,00030*	9,00897	0,00291*
	Água Pura	-	0,00030*	-	0,00291*
	Hidrato	-	-	-	0,00291
270,00	Vapor	0,93255	0,87341	9,39310	0,00316
	Líquido	2,80478x10 ⁴	0,00031*	9,39310	0,00316*
	Água Pura	-	0,00031*	-	0,00316*

(Continuação) Tabela E.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
271,00	Hidrato	-	-	-	0,00316
	Vapor	0,93038	0,86916	9,78740	0,00342
	Líquido	2,62482x10 ⁴	0,00033*	9,78740	0,00342*
	Água Pura	-	0,00033*	-	0,00342*
272,00	Hidrato	-	-	-	0,00342
	Vapor	0,92818	0,86485	10,19179	0,00370
	Líquido	2,45826x10 ⁴	0,00034*	10,19179	0,00370*
	Água Pura	-	0,00034*	-	0,00370*
273,00	Hidrato	-	-	-	0,00370
	Vapor	0,91827	0,84619	11,61824	0,00401
	Líquido	2,08975x10 ⁴	0,00032*	11,61824	0,00401*
	Água Pura	-	0,00032*	-	0,00401*
274,00	Hidrato	-	-	-	0,00401
	Vapor	0,90964	0,82988	12,88207	0,00434
	Líquido	1,82855x10 ⁴	0,00031	12,88207	0,00434
	Água Pura	-	0,00031	-	0,00434
275,00	Hidrato	-	-	-	0,00434
	Vapor	0,90012	0,81190	14,26609	0,00470
	Líquido	1,60084x10 ⁴	0,00030	14,26609	0,00470
	Água Pura	-	0,00030	-	0,00470
276,00	Hidrato	-	-	-	0,00470
	Vapor	0,88945	0,79176	15,79817	0,00508
	Líquido	1,40022x10 ⁴	0,00029	15,79817	0,00508
	Água Pura	-	0,00029	-	0,00508
277,00	Hidrato	-	-	-	0,00508
	Vapor	0,87744	0,76910	17,49504	0,00550
	Líquido	1,22332x10 ⁴	0,00028	17,49504	0,00550
	Água Pura	-	0,00028	-	0,00550
278,00	Hidrato	-	-	-	0,00550
	Vapor	0,86385	0,74346	19,37580	0,00594
	Líquido	1,06715x10 ⁴	0,00026	19,37580	0,00594
	Água Pura	-	0,00026	-	0,00594
279,00	Hidrato	-	-	-	0,00594
	Vapor	0,84833	0,71420	21,46245	0,00642
	Líquido	9,29064x10 ³	0,00025	21,46245	0,00642
	Água Pura	-	0,00025	-	0,00642
280,00	Hidrato	-	-	-	0,00642
	Vapor	0,83044	0,68041	23,78078	0,00694
	Líquido	8,06690x10 ³	0,00024	23,78078	0,00694
	Água Pura	-	0,00024	-	0,00694
	Hidrato	-	-	-	0,00694

(Conclusão) Tabela E.2 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
281,00	Vapor	0,80949	0,64068	26,36168	0,00749
	Líquido	6,97856x10 ³	0,00023	26,36168	0,00749
	Água Pura	-	0,00023	-	0,00749
	Hidrato	-	-	-	0,00749
282,00	Vapor	0,78437	0,59252	29,24381	0,00810
	Líquido	6,00457x10 ³	0,00022	29,24381	0,00810
	Água Pura	-	0,00022	-	0,00810
	Hidrato	-	-	-	0,00810
283,00	Vapor	0,48065	0,05405	35,97968	0,00903
	Líquido	3,09691x10 ³	0,00012	35,97968	0,00903
	Água Pura	-	0,00012	-	0,00903
	Hidrato	-	-	-	0,00903
284,00	Vapor	0,27549	0,02430	44,57896	0,01058
	Líquido	1,60523x10 ³	0,00007	44,57896	0,01058
	Água Pura	-	0,00007	-	0,01058
	Hidrato	-	-	-	0,01058

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.3 – Frações de ocupação do dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CO}_2}^s$	$\theta_{\text{CO}_2}^l$
260,00	6,318	0,79168	0,98058
261,00	6,637	0,77876	0,98067
262,00	6,968	0,76534	0,98076
263,00	7,311	0,75143	0,98084
264,00	7,667	0,73702	0,98091
265,00	8,036	0,72215	0,98098
266,00	8,418	0,70683	0,98104
267,00	8,813	0,69108	0,98109
268,00	9,221	0,67493	0,98114
269,00	9,642	0,65840	0,98118
270,00	10,076	0,64153	0,98122
271,00	10,524	0,62435	0,98125
272,00	10,985	0,60690	0,98127
273,00	12,657	0,40594	0,98347
274,00	14,167	0,40588	0,98449
275,00	15,855	0,40571	0,98543
276,00	17,768	0,40570	0,98632
277,00	19,946	0,40586	0,98716
278,00	22,438	0,40623	0,98795
279,00	25,309	0,40680	0,98870
280,00	28,647	0,40761	0,98941
281,00	32,578	0,40871	0,99008
282,00	37,297	0,41014	0,99072
283,00	75,023	0,39280	0,99183
284,00	162,252	0,42123	0,99315

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
274,30	14,200	14,652	3,181
275,50	16,300	16,327	0,163
276,80	19,000	19,219	1,154
277,60	21,100	21,100	0,001
279,10	25,500	24,862	2,501
280,60	31,200	29,953	3,998
281,50	35,100	33,673	4,067
282,10	38,100	37,824	0,725
282,90	43,700	67,420	54,280

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dholabhai, Parent e Bishnoi (1996) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
275,11	15,600	16,054	2,908
279,49	26,200	26,879	2,593

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dholabhai, Parent e Bishnoi (1997) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
275,72	16,820	17,208	2,304
278,70	23,930	24,403	1,976

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Fan e Guo (1999) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
273,60	13,100	13,548	3,416
274,20	13,900	14,488	4,231
275,20	15,700	16,218	3,302
276,40	18,100	18,605	2,790
278,50	22,500	23,821	5,871
279,20	25,200	25,936	2,919
280,30	30,400	29,757	2,117
281,30	34,700	33,899	2,309
282,00	40,200	37,297	7,221
283,10	46,500	82,843	78,158
283,10	93,200	82,843	11,112
283,20	94,300	90,875	3,632
283,60	128,700	125,024	2,856

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.8 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Heuvel, Witteman e Peters (2001) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
276,52	18,200	18,865	3,652
277,85	19,500	22,042	13,034
278,52	22,100	23,878	8,047
279,49	26,200	26,879	2,593
280,44	28,800	30,294	5,187
281,49	33,500	34,775	3,806
281,97	36,800	37,141	0,927
282,00	36,900	37,297	1,076
282,45	38,500	39,761	3,276
282,50	40,100	40,051	0,123
283,33	59,700	101,623	70,223
283,36	73,500	104,153	41,705

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.9 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Mohammadi e Richon (2009) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
271,00	10,500	10,524	0,226
268,90	9,600	9,599	0,010
266,70	8,700	8,693	0,082
264,50	7,800	7,850	0,643

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.10 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Ng e Robinson (1985) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
279,59	27,400	27,215	0,677
282,10	40,100	37,824	5,677
282,79	43,600	59,318	36,049
282,92	50,300	68,923	37,024
283,05	64,700	78,906	21,957
283,15	90,100	86,833	3,626
283,55	119,800	120,583	0,654
283,93	143,600	155,522	8,302

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.11 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Wang, Dennis e Hou (2014) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
279,30	35,000	25,475	27,215
282,00	36,900	37,297	1,076
284,00	143,600	162,252	12,989

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.12 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Wendland, Hasse e Maurer (1999) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
271,14	10,260	10,587	3,192
273,93	13,650	14,056	2,977
274,56	14,720	15,086	2,489
278,17	22,650	22,897	1,090
280,03	28,600	28,755	0,543
281,39	34,520	34,310	0,608
281,90	37,220	36,782	1,178
282,16	38,500	38,145	0,922
282,91	44,600	47,129	5,670

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela E.13 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Yasuda e Ohmura (2008) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %
262,70	7,550	7,207	4,546
263,90	7,900	7,631	3,404
266,40	8,640	8,574	0,761
267,80	8,990	9,138	1,646
268,80	9,300	9,556	2,757
269,40	9,630	9,814	1,909
269,80	9,630	9,988	3,719
270,90	9,980	10,478	4,994
271,10	10,060	10,569	5,062
271,20	10,120	10,615	4,890
271,40	10,190	10,707	5,069
271,50	10,230	10,753	5,108
271,60	10,250	10,799	5,354
271,80	10,420	10,891	4,525
271,90	10,510	10,938	4,073
272,10	10,740	11,032	2,715
272,30	11,030	11,126	0,867
272,50	11,260	11,201	0,525
272,90	11,800	12,611	6,872
273,30	12,390	13,102	5,749
273,70	12,940	13,700	5,870
273,80	13,120	13,853	5,591
274,10	13,590	14,327	5,420
274,60	14,230	15,155	6,497
275,00	15,010	15,855	5,629
275,70	16,280	17,168	5,456

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE F – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA ESTABELECIDOS 25 % DE ETANO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS

(Continua) Tabela F.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	Y_{CH_4}	$Y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$
260,00	7,084	0,7498495759	0,2499498586	0,0002005655
261,00	7,368	0,7498419976	0,2499473325	0,0002106698
262,00	7,662	0,7498341129	0,2499447043	0,0002211829
263,00	7,966	0,7498259126	0,2499419709	0,0002321166
264,00	8,279	0,7498173876	0,2499391292	0,0002434832
265,00	8,603	0,7498085288	0,2499361763	0,0002552950
266,00	8,936	0,7497993266	0,2499331089	0,0002675645
267,00	9,281	0,7497897716	0,2499299239	0,0002803046
268,00	9,636	0,7497798540	0,2499266180	0,0002935280
269,00	10,002	0,7497695640	0,2499231880	0,0003072479
270,00	10,380	0,7497588918	0,2499196306	0,0003214777
271,00	10,770	0,7497478270	0,2499159423	0,0003362306
272,00	11,171	0,7497363596	0,2499121199	0,0003515205
273,00	11,585	0,7497244792	0,2499081597	0,0003673611
274,00	13,212	0,7497363614	0,2499121205	0,0003515181
275,00	14,764	0,7497428616	0,2499142872	0,0003428513
276,00	16,504	0,7497491837	0,2499163946	0,0003344217
277,00	18,457	0,7497553297	0,2499184432	0,0003262271
278,00	20,654	0,7497613006	0,2499204335	0,0003182658
279,00	23,132	0,7497670965	0,2499223655	0,0003105380
280,00	25,935	0,7497727156	0,2499242385	0,0003030459
281,00	29,116	0,7497781536	0,2499260512	0,0002957952
282,00	32,743	0,7497834024	0,2499278008	0,0002887968
283,00	36,901	0,7497884478	0,2499294826	0,0002820696
284,00	41,699	0,7497932664	0,2499310888	0,0002756447
285,00	47,281	0,7497978193	0,2499326064	0,0002695743
286,00	53,841	0,7498020415	0,2499340138	0,0002639447
287,00	61,651	0,7498058232	0,2499352744	0,0002589024
288,00	76,254	0,7498158112	0,2499386037	0,0002455850
289,00	88,917	0,7498170463	0,2499390154	0,0002439383
290,00	104,643	0,7498166119	0,2499388706	0,0002445174
291,00	124,007	0,7498141263	0,2499380421	0,0002478317
292,00	147,259	0,7498097966	0,2499365989	0,0002536046
293,00	174,412	0,7498043360	0,2499347787	0,0002608854
294,00	205,466	0,7497984055	0,2499328018	0,0002687927
295,00	240,443	0,7497923822	0,2499307941	0,0002768238
296,00	279,363	0,7497864337	0,2499288112	0,0002847551
297,00	322,233	0,7497806201	0,2499268734	0,0002925066

(Conclusão) Tabela F.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	Y_{CH_4}	$Y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$
298,00	369,046	0,7497749519	0,2499249840	0,0003000641
299,00	419,786	0,7497694179	0,2499231393	0,0003074428
300,00	474,430	0,7497639976	0,2499213325	0,0003146698

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela F.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	X_{CH_4}	$X_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$X_{\text{H}_2\text{O}}$
260,00	7,084	0,0000000018	0,0000000000	0,9999999981
261,00	7,368	0,0000000021	0,0000000000	0,9999999979
262,00	7,662	0,0000000024	0,0000000000	0,9999999976
263,00	7,966	0,0000000027	0,0000000000	0,9999999973
264,00	8,279	0,0000000030	0,0000000000	0,9999999970
265,00	8,603	0,0000000034	0,0000000000	0,9999999966
266,00	8,936	0,0000000038	0,0000000000	0,9999999962
267,00	9,281	0,0000000043	0,0000000000	0,9999999957
268,00	9,636	0,0000000048	0,0000000000	0,9999999952
269,00	10,002	0,0000000054	0,0000000000	0,9999999946
270,00	10,380	0,0000000061	0,0000000000	0,9999999939
271,00	10,770	0,0000000068	0,0000000000	0,9999999932
272,00	11,171	0,0000000076	0,0000000000	0,9999999923
273,00	11,585	0,0000000085	0,0000000000	0,9999999914
274,00	13,212	0,0000000104	0,0000000001	0,9999999895
275,00	14,764	0,0000000125	0,0000000001	0,9999999874
276,00	16,504	0,0000000150	0,0000000001	0,9999999849
277,00	18,457	0,0000000179	0,0000000001	0,9999999820
278,00	20,654	0,0000000215	0,0000000001	0,9999999784
279,00	23,132	0,0000000256	0,0000000001	0,9999999742
280,00	25,935	0,0000000307	0,0000000002	0,9999999692
281,00	29,116	0,0000000366	0,0000000002	0,9999999632
282,00	32,743	0,0000000437	0,0000000002	0,9999999560
283,00	36,901	0,0000000522	0,0000000003	0,9999999475
284,00	41,699	0,0000000624	0,0000000003	0,9999999372
285,00	47,281	0,0000000746	0,0000000004	0,9999999250
286,00	53,841	0,0000000893	0,0000000005	0,9999999102
287,00	61,651	0,0000001071	0,0000000006	0,9999998923
288,00	76,254	0,0000001359	0,0000000007	0,9999998634
289,00	88,917	0,0000001638	0,0000000007	0,9999998355
290,00	104,643	0,0000001976	0,0000000008	0,9999998016
291,00	124,007	0,0000002378	0,0000000009	0,9999997613

(Conclusão) Tabela F.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{C₂H₆}	X _{H₂O}
292,00	147,259	0,0000002840	0,0000000010	0,9999997150
293,00	174,412	0,0000003357	0,0000000011	0,9999996632
294,00	205,466	0,0000003929	0,0000000012	0,9999996059
295,00	240,443	0,0000004559	0,0000000013	0,9999995428
296,00	279,363	0,0000005251	0,0000000015	0,9999994735
297,00	322,233	0,0000006009	0,0000000016	0,9999993974
298,00	369,046	0,0000006841	0,0000000018	0,9999993141
299,00	419,786	0,0000007749	0,0000000021	0,9999992230
300,00	474,430	0,0000008740	0,0000000023	0,9999991237

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela F.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,9814	0,9321	0,9593	5,2129	1,6503	0,0014
	Líquido	3,9840x10 ⁸	3,5618x10 ¹⁰	0,0002*	5,2129	1,6503	0,0014*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0014*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0014
261,00	Vapor	0,9809	0,9302	0,9581	5,4196	1,7131	0,0015
	Líquido	3,5204x10 ⁸	3,0503x10 ¹⁰	0,0002*	5,4196	1,7131	0,0015*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0015*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0015
262,00	Vapor	0,9804	0,9282	0,9569	5,6329	1,7777	0,0016
	Líquido	3,1137x10 ⁸	2,6156x10 ¹⁰	0,0002*	5,6329	1,7777	0,0016*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0016*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0016
263,00	Vapor	0,9799	0,9263	0,9557	5,8530	1,8442	0,0018
	Líquido	2,7566x10 ⁸	2,2455x10 ¹⁰	0,0002*	5,8530	1,8442	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
264,00	Vapor	0,9794	0,9243	0,9544	6,0801	1,9126	0,0019
	Líquido	2,4428x10 ⁸	1,9302x10 ¹⁰	0,0002*	6,0801	1,9126	0,0019*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0019*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0019
265,00	Vapor	0,9789	0,9222	0,9531	6,3143	1,9829	0,0021
	Líquido	2,1668x10 ⁸	1,6611x10 ¹⁰	0,0002*	6,3143	1,9829	0,0021*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0021*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0021
266,00	Vapor	0,9784	0,9202	0,9518	6,5558	2,0552	0,0023
	Líquido	1,9237x10 ⁸	1,4312x10 ¹⁰	0,0003*	6,5558	2,0552	0,0023*

(Continuação) Tabela F.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
267,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0023*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0023
	Vapor	0,9779	0,9181	0,9505	6,8048	2,1295	0,0025
	Líquido	1,7094x10 ⁸	1,2346x10 ¹⁰	0,0003*	6,8048	2,1295	0,0025*
268,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0025*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0025
	Vapor	0,9774	0,9159	0,9491	7,0614	2,2058	0,0027
	Líquido	1,5204x10 ⁸	1,0662x10 ¹⁰	0,0003*	7,0614	2,2058	0,0027*
269,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0027*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0027
	Vapor	0,9768	0,9137	0,9477	7,3258	2,2842	0,0029
	Líquido	1,3535x10 ⁸	9,219x10 ⁹	0,0003*	7,3258	2,2842	0,0029*
270,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0029*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0029
	Vapor	0,9763	0,9115	0,9463	7,5982	2,3647	0,0032
	Líquido	1,2060x10 ⁸	7,980x10 ⁹	0,0003*	7,5982	2,3647	0,0032*
271,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0032*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0032
	Vapor	0,9757	0,9093	0,9449	7,8788	2,4474	0,0034
	Líquido	1,0755x10 ⁸	6,9152x10 ⁹	0,0003*	7,8788	2,4474	0,0034*
272,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0034*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0034
	Vapor	0,9752	0,9070	0,9434	8,1677	2,5322	0,0037
	Líquido	9,5994x10 ⁷	5,9990x10 ⁹	0,0003*	8,1677	2,5322	0,0037*
273,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0037*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0037
	Vapor	0,9746	0,9047	0,9419	8,4653	2,6193	0,0040
	Líquido	8,5752x10 ⁷	5,2099x10 ⁹	0,0003*	8,4653	2,6193	0,0040*
274,00	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0040*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0040
	Vapor	0,9715	0,8929	0,9345	9,6239	2,9483	0,0043
	Líquido	6,9840x10 ⁷	4,1301x10 ⁹	0,0003	9,6239	2,9483	0,0043
275,00	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0043
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0043
	Vapor	0,9687	0,8821	0,9276	10,7231	3,2546	0,0047
	Líquido	5,8077x10 ⁷	3,3434x10 ⁹	0,0003	10,7231	3,2546	0,0047
276,00	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0047
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
	Vapor	0,9656	0,8701	0,9200	11,9483	3,5889	0,0051
	Líquido	4,8323x10 ⁷	2,7091x10 ⁹	0,0003	11,9483	3,5889	0,0051
277,00	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0051
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0051
	Vapor	0,9622	0,8570	0,9116	13,3153	3,9531	0,0055

(Continuação) Tabela F.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
278,00	Líquido	4,0225x10 ⁷	2,1970x10 ⁹	0,0003	13,3153	3,9531	0,0055
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0055
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0055
	Vapor	0,9585	0,8425	0,9022	14,8426	4,3491	0,0059
279,00	Líquido	3,3495x10 ⁷	1,7830x10 ⁹	0,0003	14,8426	4,3491	0,0059
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0059
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0059
	Vapor	0,9544	0,8266	0,8917	16,5520	4,7786	0,0064
280,00	Líquido	2,7896x10 ⁷	1,4479x10 ⁹	0,0003	16,5520	4,7786	0,0064
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0064
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0064
	Vapor	0,9498	0,8090	0,8801	18,4692	5,2434	0,0069
281,00	Líquido	2,3234x10 ⁷	1,1763x10 ⁹	0,0003	18,4692	5,2434	0,0069
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0069
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0069
	Vapor	0,9448	0,7894	0,8670	20,6254	5,7446	0,0075
282,00	Líquido	1,9347x10 ⁷	9,5600x10 ⁸	0,0003	20,6254	5,7446	0,0075
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0075
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0075
	Vapor	0,9392	0,7678	0,8523	23,0587	6,2831	0,0081
283,00	Líquido	1,6103x10 ⁷	7,7701x10 ⁸	0,0002	23,0587	6,2831	0,0081
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0081
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0081
	Vapor	0,9331	0,7437	0,8356	25,8165	6,8589	0,0087
284,00	Líquido	1,3393x10 ⁷	6,3143x10 ⁸	0,0002	25,8165	6,8589	0,0087
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0087
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0087
	Vapor	0,9262	0,7168	0,8167	28,9588	7,4706	0,0094
285,00	Líquido	1,1127x10 ⁷	5,1290x10 ⁸	0,0002	28,9588	7,4706	0,0094
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0094
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0094
	Vapor	0,9186	0,6867	0,7951	32,5638	8,1150	0,0101
286,00	Líquido	9,2295x10 ⁶	4,1628x10 ⁸	0,0002	32,5638	8,1150	0,0101
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0101
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0101
	Vapor	0,9100	0,6529	0,7700	36,7356	8,7858	0,0109
287,00	Líquido	7,6384x10 ⁶	3,3742x10 ⁸	0,0002	36,7356	8,7858	0,0109
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0109
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0109
	Vapor	0,9003	0,6147	0,7408	41,6164	9,4723	0,0118
287,00	Líquido	6,3027x10 ⁶	2,7299x10 ⁸	0,0002	41,6164	9,4723	0,0118
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0118
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0118
	Vapor	-	-	-	-	-	0,0118

(Continuação) Tabela F.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
288,00	Vapor	0,8680	0,4927	0,6390	57,8704	10,9489	0,0130
	Líquido	4,2643x10 ⁶	1,8380x10 ⁸	0,0001	57,8704	10,9489	0,0130
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0130
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0130
289,00	Vapor	0,8696	0,4975	0,6426	57,9783	11,0570	0,0139
	Líquido	3,9813x10 ⁶	1,6732x10 ⁸	0,0002	57,9783	11,0570	0,0139
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0139
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0139
290,00	Vapor	0,8543	0,4447	0,5921	67,0292	11,6316	0,0152
	Líquido	3,2420x10 ⁶	1,3445x10 ⁸	0,0001	67,0292	11,6316	0,0152
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0152
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0152
291,00	Vapor	0,8366	0,3935	0,5374	77,7872	12,1960	0,0165
	Líquido	2,6383x10 ⁶	1,0828x10 ⁸	0,0001	77,7872	12,1960	0,0165
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0165
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0165
292,00	Vapor	0,8169	0,3492	0,4836	90,1973	12,8513	0,0181
	Líquido	2,1568x10 ⁶	8,7866x10 ⁷	0,0001	90,1973	12,8513	0,0181
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0181
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0181
293,00	Vapor	0,7968	0,3144	0,4355	104,2054	13,7070	0,0198
	Líquido	1,7795x10 ⁶	7,2175x10 ⁷	0,0001	104,2054	13,7070	0,0198
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0198
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0198
294,00	Vapor	0,7787	0,2889	0,3948	119,9600	14,8378	0,0218
	Líquido	1,4858x10 ⁶	6,0172x10 ⁷	0,0001	119,9600	14,8378	0,0218
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0218
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0218
295,00	Vapor	0,7643	0,2712	0,3616	137,7888	16,2956	0,0241
	Líquido	1,2570x10 ⁶	5,0980x10 ⁷	0,0001	137,7888	16,2956	0,0241
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0241
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0241
296,00	Vapor	0,7549	0,2597	0,3349	158,1274	18,1330	0,0266
	Líquido	1,0780x10 ⁶	4,3912x10 ⁷	0,0001	158,1274	18,1330	0,0266
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0266
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0266
297,00	Vapor	0,7512	0,2535	0,3140	181,4933	20,4155	0,0296
	Líquido	9,3724x10 ⁵	3,8455x10 ⁷	0,0001	181,4933	20,4155	0,0296
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0296
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0296
298,00	Vapor	0,7535	0,2518	0,2977	208,4892	23,2286	0,0330
	Líquido	8,2584x10 ⁵	3,4229x10 ⁷	0,0001	208,4892	23,2286	0,0330
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0330

(Conclusão) Tabela F.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
299,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0330
	Vapor	0,7620	0,2543	0,2854	239,8208	26,6827	0,0368
	Líquido	$7,3722 \times 10^5$	$3,0952 \times 10^7$	0,0001	239,8208	26,6827	0,0368
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0368
300,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0368
	Vapor	0,7768	0,2608	0,2764	276,3195	30,9197	0,0413
	Líquido	$6,6640 \times 10^5$	$2,8420 \times 10^7$	0,0001	276,3195	30,9197	0,0413
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0413
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0413

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela F.4 – Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^{\text{S}}$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{S}}$	$\theta_{\text{CH}_4}^{\text{L}}$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{L}}$
260,00	7,084	0,30640	0,27641	0,00000	0,71060
261,00	7,368	0,30886	0,27865	0,00000	0,70814
262,00	7,662	0,31132	0,28090	0,00000	0,70567
263,00	7,966	0,31376	0,28315	0,00000	0,70320
264,00	8,279	0,31621	0,28540	0,00000	0,70073
265,00	8,603	0,31864	0,28765	0,00000	0,69825
266,00	8,936	0,32106	0,28991	0,00000	0,69577
267,00	9,281	0,32348	0,29216	0,00000	0,69329
268,00	9,636	0,32589	0,29442	0,00000	0,69080
269,00	10,002	0,32830	0,29668	0,00000	0,68831
270,00	10,380	0,33070	0,29894	0,00000	0,68581
271,00	10,770	0,33309	0,30121	0,00000	0,68331
272,00	11,171	0,33547	0,30347	0,00000	0,68081
273,00	11,585	0,33785	0,30574	0,00000	0,67830
274,00	13,212	0,36133	0,31631	0,00000	0,66853
275,00	14,764	0,38078	0,32051	0,00000	0,66510
276,00	16,504	0,40067	0,32495	0,00000	0,66139
277,00	18,457	0,42097	0,32968	0,00000	0,65735
278,00	20,654	0,44164	0,33473	0,00000	0,65294
279,00	23,132	0,46265	0,34018	0,00000	0,64811
280,00	25,935	0,48399	0,34610	0,00000	0,64278
281,00	29,116	0,50564	0,35256	0,00000	0,63686
282,00	32,743	0,52757	0,35970	0,00000	0,63024
283,00	36,901	0,54980	0,36766	0,00000	0,62278
284,00	41,699	0,57233	0,37664	0,00000	0,61427
285,00	47,281	0,59519	0,38690	0,00000	0,60446

(Conclusão) Tabela F.4 – Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 25 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^l$
286,00	53,841	0,61845	0,39880	0,00000	0,59298
287,00	61,651	0,64217	0,41283	0,00000	0,57936
288,00	76,254	0,68029	0,46041	0,00000	0,53213
289,00	88,917	0,70495	0,48252	0,00000	0,51039
290,00	104,643	0,72979	0,50816	0,00000	0,48514
291,00	124,007	0,75401	0,53548	0,00000	0,45819
292,00	147,259	0,77659	0,56117	0,00000	0,43288
293,00	174,412	0,79710	0,58274	0,00000	0,41171
294,00	205,466	0,81565	0,59962	0,00000	0,39523
295,00	240,443	0,83256	0,61234	0,00000	0,38291
296,00	279,363	0,84812	0,62164	0,00000	0,37399
297,00	322,233	0,86251	0,62816	0,00000	0,36785
298,00	369,046	0,87583	0,63239	0,00000	0,36399
299,00	419,786	0,88818	0,63468	0,00000	0,36204
300,00	474,430	0,89961	0,63532	0,00000	0,36173

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE G – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA ESTABELECIDOS 50 % DE ETANO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS

(Continua) Tabela G.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	Y_{CH_4}	$Y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$
260,00	4,541	0,4998463486	0,4998463486	0,0003073028
261,00	4,732	0,4998389817	0,4998389817	0,0003220367
262,00	4,930	0,4998313388	0,4998313388	0,0003373224
263,00	5,135	0,4998234131	0,4998234131	0,0003531738
264,00	5,346	0,4998151976	0,4998151976	0,0003696048
265,00	5,565	0,4998066852	0,4998066852	0,0003866296
266,00	5,792	0,4997978689	0,4997978689	0,0004042622
267,00	6,026	0,4997887416	0,4997887416	0,0004225169
268,00	6,268	0,4997792960	0,4997792960	0,0004414080
269,00	6,518	0,4997695251	0,4997695251	0,0004609499
270,00	6,776	0,4997594215	0,4997594215	0,0004811571
271,00	7,043	0,4997489779	0,4997489779	0,0005020441
272,00	7,318	0,4997381872	0,4997381872	0,0005236255
273,00	7,603	0,4997270420	0,4997270420	0,0005459160
274,00	8,740	0,4997416259	0,4997416259	0,0005167483
275,00	9,805	0,4997497128	0,4997497128	0,0005005744
276,00	11,004	0,4997575993	0,4997575993	0,0004848013
277,00	12,355	0,4997652919	0,4997652919	0,0004694161
278,00	13,879	0,4997727977	0,4997727977	0,0004544047
279,00	15,603	0,4997801244	0,4997801244	0,0004397512
280,00	17,559	0,4997872809	0,4997872809	0,0004254383
281,00	19,784	0,4997942767	0,4997942767	0,0004114466
282,00	22,327	0,4998011227	0,4998011227	0,0003977546
283,00	25,249	0,4998078311	0,4998078311	0,0003843378
284,00	28,630	0,4998144155	0,4998144155	0,0003711689
285,00	32,575	0,4998208913	0,4998208913	0,0003582175
286,00	37,238	0,4998272744	0,4998272744	0,0003454512
287,00	42,841	0,4998335790	0,4998335790	0,0003328420
288,00	55,455	0,4998506736	0,4998506736	0,0002986528
289,00	66,223	0,4998559465	0,4998559465	0,0002881070
290,00	81,541	0,4998595322	0,4998595322	0,0002809355
291,00	102,633	0,4998589043	0,4998589043	0,0002821914
292,00	128,343	0,4998555528	0,4998555528	0,0002888945
293,00	158,282	0,4998516679	0,4998516679	0,0002966641
294,00	192,307	0,4998477781	0,4998477781	0,0003044438
295,00	230,227	0,4998439686	0,4998439686	0,0003120628
296,00	271,858	0,4998402371	0,4998402371	0,0003195258
297,00	317,033	0,4998365631	0,4998365631	0,0003268737

(Conclusão) Tabela G.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{C₂H₆}	Y _{H₂O}
298,00	365,606	0,4998329239	0,4998329239	0,0003341522
299,00	417,444	0,4998292982	0,4998292982	0,0003414036
300,00	472,425	0,4998256669	0,4998256669	0,0003486661

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela G.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{C₂H₆}	X _{H₂O}
260,00	4,541	0,0000000008	0,0000000000	0,9999999992
261,00	4,732	0,0000000009	0,0000000000	0,9999999991
262,00	4,930	0,0000000010	0,0000000000	0,9999999990
263,00	5,135	0,0000000012	0,0000000000	0,9999999988
264,00	5,346	0,0000000013	0,0000000000	0,9999999987
265,00	5,565	0,0000000015	0,0000000000	0,9999999985
266,00	5,792	0,0000000017	0,0000000000	0,9999999983
267,00	6,026	0,0000000019	0,0000000000	0,9999999981
268,00	6,268	0,0000000021	0,0000000000	0,9999999978
269,00	6,518	0,0000000024	0,0000000000	0,9999999976
270,00	6,776	0,0000000027	0,0000000000	0,9999999973
271,00	7,043	0,0000000030	0,0000000000	0,9999999969
272,00	7,318	0,0000000034	0,0000000001	0,9999999966
273,00	7,603	0,0000000038	0,0000000001	0,9999999961
274,00	8,740	0,0000000047	0,0000000001	0,9999999952
275,00	9,805	0,0000000057	0,0000000001	0,9999999942
276,00	11,004	0,0000000068	0,0000000001	0,9999999931
277,00	12,355	0,0000000082	0,0000000001	0,9999999916
278,00	13,879	0,0000000099	0,0000000002	0,9999999899
279,00	15,603	0,0000000119	0,0000000002	0,9999999878
280,00	17,559	0,0000000144	0,0000000003	0,9999999854
281,00	19,784	0,0000000173	0,0000000003	0,9999999824
282,00	22,327	0,0000000209	0,0000000004	0,9999999788
283,00	25,249	0,0000000251	0,0000000004	0,9999999744
284,00	28,630	0,0000000304	0,0000000005	0,9999999691
285,00	32,575	0,0000000367	0,0000000006	0,9999999627
286,00	37,238	0,0000000445	0,0000000008	0,9999999547
287,00	42,841	0,0000000542	0,0000000009	0,9999999448
288,00	55,455	0,0000000735	0,0000000011	0,9999999254
289,00	66,223	0,0000000927	0,0000000013	0,9999999060
290,00	81,541	0,0000001205	0,0000000014	0,9999998781
291,00	102,633	0,0000001568	0,0000000015	0,9999998417
292,00	128,343	0,0000001949	0,0000000017	0,9999998035

(Conclusão) Tabela G.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	x _{CH₄}	x _{C₂H₆}	x _{H₂O}
293,00	158,282	0,0000002341	0,0000000019	0,9999997640
294,00	192,307	0,0000002758	0,0000000021	0,9999997221
295,00	230,227	0,0000003207	0,0000000023	0,9999996769
296,00	271,858	0,0000003694	0,0000000026	0,9999996280
297,00	317,033	0,0000004222	0,0000000030	0,9999995748
298,00	365,606	0,0000004796	0,0000000034	0,9999995171
299,00	417,444	0,0000005418	0,0000000038	0,9999994544
300,00	472,425	0,0000006093	0,0000000042	0,9999993865

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela G.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,9903	0,9524	0,9740	2,2479	2,1620	0,0014
	Líquido	6,1871x10 ⁸	5,5200x10 ¹⁰	0,0003*	2,2479	2,1620	0,0014*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0014*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0014
261,00	Vapor	0,9901	0,9510	0,9732	2,3419	2,2495	0,0015
	Líquido	5,4563x10 ⁸	4,7177x10 ¹⁰	0,0003*	2,3419	2,2495	0,0015*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0015*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0015
262,00	Vapor	0,9898	0,9495	0,9723	2,4390	2,3398	0,0016
	Líquido	4,8165x10 ⁸	4,0370x10 ¹⁰	0,0003*	2,4390	2,3398	0,0016*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0016*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0016
263,00	Vapor	0,9895	0,9480	0,9715	2,5396	2,4330	0,0018
	Líquido	4,2557x10 ⁸	3,4588x10 ¹⁰	0,0003*	2,5396	2,4330	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
264,00	Vapor	0,9893	0,9465	0,9706	2,6435	2,5292	0,0019
	Líquido	3,7638x10 ⁸	2,9669x10 ¹⁰	0,0004*	2,6435	2,5292	0,0019*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0019*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0019
265,00	Vapor	0,9890	0,9449	0,9697	2,7510	2,6284	0,0021
	Líquido	3,3319x10 ⁸	2,5481x10 ¹⁰	0,0004*	2,7510	2,6284	0,0021*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0021*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0021
266,00	Vapor	0,9887	0,9433	0,9688	2,8620	2,7307	0,0023
	Líquido	2,9523x10 ⁸	2,1910x10 ¹⁰	0,0004*	2,8620	2,7307	0,0023*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0023*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0023

(Continuação) Tabela G.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
267,00	Vapor	0,9885	0,9417	0,9679	2,9768	2,8361	0,0025
	Líquido	2,6183x10 ⁸	1,8861x10 ¹⁰	0,0004*	2,9768	2,8361	0,0025*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0025*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0025
268,00	Vapor	0,9882	0,9401	0,9669	3,0954	2,9447	0,0027
	Líquido	2,3241x10 ⁸	1,6255x10 ¹⁰	0,0004*	3,0954	2,9447	0,0027*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0027*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0027
269,00	Vapor	0,9879	0,9384	0,9659	3,2179	3,0566	0,0029
	Líquido	2,0649x10 ⁸	1,4025x10 ¹⁰	0,0004*	3,2179	3,0566	0,0029*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0029*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0029
270,00	Vapor	0,9876	0,9366	0,9649	3,3444	3,1718	0,0031
	Líquido	1,8362x10 ⁸	1,2115x10 ¹⁰	0,0005*	3,3444	3,1718	0,0031*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0031*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0031
271,00	Vapor	0,9873	0,9349	0,9639	3,4750	3,2905	0,0034
	Líquido	1,6342x10 ⁸	1,0477x10 ¹⁰	0,0005*	3,4750	3,2905	0,0034*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0034*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0034
272,00	Vapor	0,9870	0,9331	0,9629	3,6099	3,4126	0,0037
	Líquido	1,4557x10 ⁸	9,0701x10 ⁹	0,0005*	3,6099	3,4126	0,0037*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0037*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0037
273,00	Vapor	0,9867	0,9313	0,9618	3,7491	3,5383	0,0040
	Líquido	1,2978x10 ⁸	7,8607x10 ⁹	0,0005*	3,7491	3,5383	0,0040*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0040*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0040
274,00	Vapor	0,9851	0,9220	0,9566	4,3024	4,0270	0,0043
	Líquido	1,0478x10 ⁸	6,1750x10 ⁹	0,0005	4,3024	4,0270	0,0043
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0043
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0043
275,00	Vapor	0,9836	0,9136	0,9518	4,8197	4,4768	0,0047
	Líquido	8,6722x10 ⁷	4,9732x10 ⁹	0,0005	4,8197	4,4768	0,0047
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0047
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
276,00	Vapor	0,98196858	0,90428416	0,9464	5,4001	4,9729	0,0050
	Líquido	7,1808x10 ⁷	4,0086x10 ⁹	0,0005	5,4002	4,9730	0,0050
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0050
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0050
277,00	Vapor	0,9802	0,8939	0,9406	6,0521	5,5195	0,0055
	Líquido	5,9482x10 ⁷	3,2334x10 ⁹	0,0004	6,0521	5,5195	0,0055
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0055

(Continuação) Tabela G.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
278,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0055
	Vapor	0,9783	0,8824	0,9339	6,7856	6,1209	0,0059
	Líquido	4,9284x10 ⁷	2,6097x10 ⁹	0,0004	6,7856	6,1209	0,0059
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0059
279,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0059
	Vapor	0,9762	0,8696	0,9265	7,6125	6,7816	0,0064
	Líquido	4,0841x10 ⁷	2,1074x10 ⁹	0,0004	7,6125	6,7816	0,0064
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0064
280,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0064
	Vapor	0,9739	0,8554	0,9181	8,5468	7,5063	0,0069
	Líquido	3,3842x10 ⁷	1,7023x10 ⁹	0,0004	8,5468	7,5063	0,0069
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0069
281,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0069
	Vapor	0,9715	0,8394	0,9087	9,6061	8,2999	0,0074
	Líquido	2,8035x10 ⁷	1,3753x10 ⁹	0,0004	9,6061	8,2999	0,0074
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0074
282,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0074
	Vapor	0,9689	0,8215	0,8981	10,8118	9,1668	0,0080
	Líquido	2,3211x10 ⁷	1,1110x10 ⁹	0,0004	10,8118	9,1668	0,0080
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0080
283,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0080
	Vapor	0,9661	0,8012	0,8859	12,1917	10,1112	0,0086
	Líquido	1,9200x10 ⁷	8,9716x10 ⁸	0,0003	12,1917	10,1112	0,0086
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0086
284,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0086
	Vapor	0,9631	0,7783	0,8720	13,7818	11,1365	0,0093
	Líquido	1,5860x10 ⁷	7,2383x10 ⁸	0,0003	13,7818	11,1365	0,0093
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0093
285,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0093
	Vapor	0,9601	0,7520	0,8558	15,6320	12,2439	0,0100
	Líquido	1,3075x10 ⁷	5,8316x10 ⁸	0,0003	15,6320	12,2439	0,0100
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0100
286,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0100
	Vapor	0,9571	0,7216	0,8368	17,8136	13,4312	0,0108
	Líquido	1,0746x10 ⁷	4,6878x10 ⁸	0,0003	17,8136	13,4312	0,0108
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0108
287,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0108
	Vapor	0,9544	0,6860	0,8139	20,4364	14,6889	0,0116
	Líquido	8,7941x10 ⁶	3,7551x10 ⁸	0,0003	20,4364	14,6889	0,0116
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0116
288,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0116
	Vapor	0,9522	0,6057	0,7604	26,3938	16,7897	0,0126
	Líquido	6,4731x10 ⁶	2,7205x10 ⁸	0,0002	26,3938	16,7897	0,0126

(Continuação) Tabela G.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
289,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0126
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0126
	Vapor	0,9557	0,5423	0,7145	31,6361	17,9523	0,0136
	Líquido	5,1512x10 ⁶	2,1282x10 ⁸	0,0002	31,6361	17,9523	0,0136
290,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0136
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0136
	Vapor	0,9660	0,4607	0,6466	39,3732	18,7757	0,0148
	Líquido	4,0069x10 ⁶	1,6332x10 ⁸	0,0002	39,3732	18,7757	0,0148
291,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0148
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0148
	Vapor	0,9656	0,3788	0,5585	49,5350	19,4323	0,0162
	Líquido	3,0789x10 ⁶	1,2436x10 ⁸	0,0002	49,5350	19,4323	0,0162
292,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0162
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0162
	Vapor	0,9356	0,3217	0,4783	60,0217	20,6376	0,0177
	Líquido	2,4000x10 ⁶	9,6407x10 ⁷	0,0001	60,0217	20,6376	0,0177
293,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0177
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0177
	Vapor	0,8950	0,2842	0,4154	70,8071	22,4880	0,0195
	Líquido	1,9105x10 ⁶	7,6564x10 ⁷	0,0001	70,8071	22,4880	0,0195
294,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0195
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0195
	Vapor	0,8972	0,2887	0,4203	70,9797	22,8371	0,0208
	Líquido	1,7877x10 ⁶	6,9911x10 ⁷	0,0001	70,9797	22,8371	0,0208
295,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0208
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0208
	Vapor	0,8287	0,2435	0,3317	95,3613	28,0250	0,0238
	Líquido	1,2914x10 ⁶	5,1985x10 ⁷	0,0001	95,3613	28,0250	0,0238
296,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0238
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0238
	Vapor	0,8089	0,2341	0,3045	109,9153	31,8114	0,0265
	Líquido	1,0946x10 ⁶	4,4343x10 ⁷	0,0001	109,9153	31,8114	0,0265
297,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0265
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0265
	Vapor	0,7980	0,2298	0,2841	126,4605	36,4151	0,0294
	Líquido	9,4478x10 ⁵	3,8618x10 ⁷	0,0001	126,4605	36,4151	0,0294
298,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0294
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0294
	Vapor	0,7955	0,2298	0,2689	145,3734	41,9870	0,0329
	Líquido	8,2909x10 ⁵	3,4278x10 ⁷	0,0001	145,3734	41,9870	0,0329
299,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0329
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0329
299,00	Vapor	0,8007	0,2335	0,2578	167,0726	48,7185	0,0367

(Conclusão) Tabela G.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
300,00	Líquido	7,3863x10 ⁵	3,0959x10 ⁷	0,0001	167,0726	48,7185	0,0367
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0367
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0367
	Vapor	0,8133	0,2408	0,2501	192,0338	56,8485	0,0412
	Líquido	6,6713x10 ⁵	2,8411x10 ⁷	0,0001	192,0338	56,8485	0,0412
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0412
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0412

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela G.4 – Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^l$
260,00	4,541	0,160013	0,112118	0,000000	0,875660
261,00	4,732	0,161851	0,113221	0,000000	0,874358
262,00	4,930	0,163694	0,114327	0,000000	0,873050
263,00	5,135	0,165543	0,115439	0,000000	0,871736
264,00	5,346	0,167397	0,116555	0,000000	0,870416
265,00	5,565	0,169256	0,117675	0,000000	0,869089
266,00	5,792	0,171120	0,118801	0,000000	0,867755
267,00	6,026	0,172990	0,119931	0,000000	0,866415
268,00	6,268	0,174865	0,121067	0,000000	0,865069
269,00	6,518	0,176745	0,122207	0,000000	0,863715
270,00	6,776	0,178630	0,123353	0,000000	0,862355
271,00	7,043	0,180521	0,124504	0,000000	0,860988
272,00	7,318	0,182417	0,125661	0,000000	0,859613
273,00	7,603	0,184318	0,126823	0,000000	0,858232
274,00	8,740	0,201868	0,132196	0,000000	0,853631
275,00	9,805	0,216546	0,134220	0,000000	0,852372
276,00	11,004	0,232039	0,136369	0,000000	0,850945
277,00	12,355	0,248372	0,138665	0,000000	0,849329
278,00	13,879	0,265569	0,141134	0,000000	0,847500
279,00	15,603	0,283659	0,143811	0,000000	0,845426
280,00	17,559	0,302675	0,146737	0,000000	0,843069
281,00	19,784	0,322658	0,149968	0,000000	0,840373
282,00	22,327	0,343665	0,153576	0,000000	0,837270
283,00	25,249	0,365770	0,157660	0,000000	0,833661
284,00	28,630	0,389083	0,162358	0,000000	0,829411
285,00	32,575	0,413769	0,167874	0,000000	0,824317
286,00	37,238	0,440083	0,174518	0,000000	0,818069
287,00	42,841	0,468447	0,182806	0,000000	0,810153

(Conclusão) Tabela G.4 – Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 50 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^l$
288,00	55,455	0,526642	0,217953	0,000000	0,775287
289,00	66,223	0,565919	0,239562	0,000000	0,753993
290,00	81,541	0,613378	0,274273	0,000000	0,719565
291,00	102,633	0,661234	0,316504	0,000000	0,677622
292,00	128,343	0,698178	0,347530	0,000000	0,646941
293,00	158,282	0,727473	0,367664	0,000000	0,627186
294,00	192,307	0,752521	0,381000	0,000000	0,614240
295,00	230,227	0,774844	0,389851	0,000000	0,605777
296,00	271,858	0,795152	0,395492	0,000000	0,600515
297,00	317,033	0,813813	0,398691	0,000000	0,597678
298,00	365,606	0,831035	0,399948	0,000000	0,596765
299,00	417,444	0,846949	0,399611	0,000000	0,597425
300,00	472,425	0,861643	0,397934	0,000000	0,599403

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE H – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA ESTABELECIDOS 75 % DE ETANO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS

(Continua) Tabela H.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	Y_{CH_4}	$Y_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$Y_{\text{H}_2\text{O}}$
260,00	3,354	0,2498969584	0,7496908752	0,0004121664
261,00	3,498	0,2498921461	0,7496764383	0,0004314156
262,00	3,648	0,2498871614	0,7496614843	0,0004513542
263,00	3,802	0,2498820005	0,7496460016	0,0004719979
264,00	3,963	0,2498766595	0,7496299784	0,0004933621
265,00	4,129	0,2498711344	0,7496134031	0,0005154626
266,00	4,129	0,2498599701	0,7495799104	0,0005601194
267,00	4,478	0,2498595164	0,7495785493	0,0005619343
268,00	4,662	0,2498534158	0,7495602475	0,0005863367
269,00	4,852	0,2498471156	0,7495413469	0,0006115375
270,00	5,049	0,2498406120	0,7495218359	0,0006375521
271,00	5,253	0,2498339010	0,7495017030	0,0006643960
272,00	5,463	0,2498269789	0,7494809366	0,0006920845
273,00	5,681	0,2498198418	0,7494595253	0,0007206330
274,00	6,560	0,2498305599	0,7494916797	0,0006777604
275,00	7,380	0,2498365838	0,7495097514	0,0006536648
276,00	8,305	0,2498424722	0,7495274166	0,0006301112
277,00	9,351	0,2498482306	0,7495446918	0,0006070776
278,00	10,536	0,2498538652	0,7495615956	0,0005845392
279,00	11,881	0,2498593834	0,7495781502	0,0005624665
280,00	13,412	0,2498647938	0,7495943814	0,0005408248
281,00	15,160	0,2498701070	0,7496103209	0,0005195721
282,00	17,165	0,2498753360	0,7496260080	0,0004986560
283,00	19,477	0,2498804978	0,7496414934	0,0004780088
284,00	22,161	0,2498856150	0,7496568450	0,0004575400
285,00	25,308	0,2498907198	0,7496721595	0,0004371207
286,00	29,047	0,2498958614	0,7496875841	0,0004165545
287,00	33,577	0,2499011228	0,7497033684	0,0003955088
288,00	45,019	0,2499160553	0,7497481659	0,0003357788
289,00	56,410	0,2499239384	0,7497718151	0,0003042466
290,00	77,434	0,2499254351	0,7497763053	0,0002982596
291,00	105,690	0,2499239498	0,7497718494	0,0003042008
292,00	139,270	0,2499223818	0,7497671455	0,0003104727
293,00	177,196	0,2499208004	0,7497624013	0,0003167983
294,00	218,901	0,2499192062	0,7497576185	0,0003231754
295,00	263,998	0,2499175917	0,7497527752	0,0003296330
296,00	312,195	0,2499159497	0,7497478491	0,0003362013
297,00	363,263	0,2499142733	0,7497428200	0,0003429067

(Conclusão) Tabela H.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{C₂H₆}	Y _{H₂O}
298,00	417,012	0,2499125571	0,7497376712	0,0003497717
299,00	473,282	0,2499107962	0,7497323885	0,0003568154
300,00	531,939	0,2499089866	0,7497269597	0,0003640537

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela H.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{C₂H₆}	X _{H₂O}
260,00	3,354	0,0000000003	0,0000000000	0,9999999997
261,00	3,498	0,0000000003	0,0000000000	0,9999999997
262,00	3,648	0,0000000004	0,0000000000	0,9999999996
263,00	3,802	0,0000000004	0,0000000000	0,9999999996
264,00	3,963	0,0000000005	0,0000000000	0,9999999995
265,00	4,129	0,0000000006	0,0000000000	0,9999999994
266,00	4,129	0,0000000006	0,0000000000	0,9999999994
267,00	4,478	0,0000000007	0,0000000000	0,9999999993
268,00	4,662	0,0000000008	0,0000000000	0,9999999992
269,00	4,852	0,0000000009	0,0000000000	0,9999999991
270,00	5,049	0,0000000010	0,0000000000	0,9999999989
271,00	5,253	0,0000000011	0,0000000001	0,9999999988
272,00	5,463	0,0000000013	0,0000000001	0,9999999987
273,00	5,681	0,0000000014	0,0000000001	0,9999999985
274,00	6,560	0,0000000018	0,0000000001	0,9999999981
275,00	7,380	0,0000000022	0,0000000001	0,9999999977
276,00	8,305	0,0000000026	0,0000000001	0,9999999972
277,00	9,351	0,0000000032	0,0000000002	0,9999999967
278,00	10,536	0,0000000038	0,0000000002	0,9999999960
279,00	11,881	0,0000000046	0,0000000002	0,9999999951
280,00	13,412	0,0000000056	0,0000000003	0,9999999941
281,00	15,160	0,0000000068	0,0000000004	0,9999999928
282,00	17,165	0,0000000083	0,0000000004	0,9999999913
283,00	19,477	0,0000000100	0,0000000005	0,9999999894
284,00	22,161	0,0000000122	0,0000000007	0,9999999871
285,00	25,308	0,0000000149	0,0000000008	0,9999999843
286,00	29,047	0,0000000183	0,0000000010	0,9999999807
287,00	33,577	0,0000000227	0,0000000012	0,9999999762
288,00	45,019	0,0000000332	0,0000000015	0,9999999654
289,00	56,410	0,0000000496	0,0000000017	0,9999999487
290,00	77,434	0,0000000791	0,0000000018	0,9999999191
291,00	105,690	0,0000000990	0,0000000020	0,9999998990
292,00	139,270	0,0000001187	0,0000000023	0,9999998791

(Conclusão) Tabela H.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	x _{CH₄}	x _{C₂H₆}	x _{H₂O}
293,00	177,196	0,0000001393	0,0000000026	0,9999998581
294,00	218,901	0,0000001615	0,0000000030	0,9999998355
295,00	263,998	0,0000001854	0,0000000034	0,9999998112
296,00	312,195	0,0000002113	0,0000000038	0,9999997849
297,00	363,263	0,0000002392	0,0000000043	0,9999997565
298,00	417,012	0,0000002694	0,0000000049	0,9999997257
299,00	473,282	0,0000003019	0,0000000055	0,9999996925
300,00	531,939	0,0000003370	0,0000000062	0,9999996568

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela H.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,9957	0,9631	0,9820	0,8345	2,4217	0,0014
	Líquido	8,3601x10 ⁸	7,4514x10 ¹⁰	0,0004*	0,8345	2,4217	0,0014*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0014*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0014
261,00	Vapor	0,9956	0,9620	0,9814	0,8703	2,5228	0,0015
	Líquido	7,3654x10 ⁸	6,3620x10 ¹⁰	0,0004*	0,8703	2,5228	0,0015*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0015*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0015
262,00	Vapor	0,9955	0,9608	0,9808	0,9074	2,6272	0,0016
	Líquido	6,4954x10 ⁸	5,4386x10 ¹⁰	0,0004*	0,9074	2,6272	0,0016*
	Água Pura	-	-	0,0004*	-	-	0,0016*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0016
263,00	Vapor	0,9954	0,9596	0,9802	0,9457	2,7352	0,0018
	Líquido	5,7336x10 ⁸	4,6549x10 ¹⁰	0,0005*	0,9457	2,7352	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
264,00	Vapor	0,9953	0,9583	0,9796	0,9855	2,8468	0,0019
	Líquido	5,0659x10 ⁸	3,9889x10 ¹⁰	0,0005*	0,9855	2,8468	0,0019*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0019*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0019
265,00	Vapor	0,9952	0,9571	0,9789	1,0266	2,9620	0,0021
	Líquido	4,4802x10 ⁸	3,4223x10 ¹⁰	0,0005*	1,0266	2,9620	0,0021*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0021*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0021
266,00	Vapor	0,9951	0,9558	0,9783	1,0692	3,0810	0,0023
	Líquido	3,9658x10 ⁸	2,9397x10 ¹⁰	0,0005*	1,0692	3,0810	0,0023*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0023*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0023

(Continuação) Tabela H.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
267,00	Vapor	0,9950	0,9545	0,9776	1,1133	3,2039	0,0025
	Líquido	$3,5137 \times 10^8$	$2,5280 \times 10^{10}$	0,0005*	1,1133	3,2039	0,0025*
	Água Pura	-	-	0,0005*	-	-	0,0025*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0025
268,00	Vapor	0,9949	0,9531	0,9769	1,1589	3,3307	0,0027
	Líquido	$3,1159 \times 10^8$	$2,1765 \times 10^{10}$	0,0006*	1,1589	3,3307	0,0027*
	Água Pura	-	-	0,0006*	-	-	0,0027*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0027
269,00	Vapor	0,9948	0,9517	0,9762	1,2061	3,4616	0,0029
	Líquido	$2,7656 \times 10^8$	$1,8760 \times 10^{10}$	0,0006*	1,2061	3,4616	0,0029*
	Água Pura	-	-	0,0006*	-	-	0,0029*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0029
270,00	Vapor	0,9947	0,9503	0,9755	1,2548	3,5965	0,0031
	Líquido	$2,4569 \times 10^8$	$1,6188 \times 10^{10}$	0,0006*	1,2548	3,5965	0,0031*
	Água Pura	-	-	0,0006*	-	-	0,0031*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0031
271,00	Vapor	0,9946	0,9489	0,9748	1,3052	3,7358	0,0034
	Líquido	$2,1845 \times 10^8$	$1,3984 \times 10^{10}$	0,0006*	1,3052	3,7358	0,0034*
	Água Pura	-	-	0,0006*	-	-	0,0034*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0034
272,00	Vapor	0,9945	0,9474	0,9740	1,3574	3,8793	0,0037
	Líquido	$1,9439 \times 10^8$	$1,2094 \times 10^{10}$	0,0007*	1,3574	3,8793	0,0037*
	Água Pura	-	-	0,0007*	-	-	0,0037*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0037
273,00	Vapor	0,9944	0,9459	0,9733	1,4112	4,0273	0,0040*
	Líquido	$1,7313 \times 10^8$	$1,0470 \times 10^{10}$	0,0007*	1,4112	4,0273	0,0040*
	Água Pura	-	-	0,0007*	-	-	0,0040
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0040
274,00	Vapor	0,9938	0,9383	0,9695	1,6288	4,6134	0,0043
	Líquido	$1,3908 \times 10^8$	$8,1822 \times 10^9$	0,0007	1,6288	4,6134	0,0043
	Água Pura	-	-	0,0007	-	-	0,0043
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0043
275,00	Vapor	0,9933	0,9314	0,9660	1,8314	5,1518	0,0047
	Líquido	$1,1475 \times 10^8$	$6,5681 \times 10^9$	0,0006	1,8314	5,1518	0,0047
	Água Pura	-	-	0,0006	-	-	0,0047
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
276,00	Vapor	0,9928	0,9237	0,9622	2,0600	5,7500	0,0050
	Líquido	$9,4710 \times 10^7$	$5,2759 \times 10^9$	0,0006	2,0600	5,7500	0,0050
	Água Pura	-	-	0,0006	-	-	0,0050
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0050
277,00	Vapor	0,9922	0,9151	0,9579	2,3183	6,4142	0,0054
	Líquido	$7,8188 \times 10^7$	$4,2404 \times 10^9$	0,0006	2,3183	6,4142	0,0054
	Água Pura	-	-	0,0006	-	-	0,0054

(Continuação) Tabela H.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
278,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0054
	Vapor	0,9917	0,9055	0,9531	2,6108	7,1512	0,0059
	Líquido	6,4557x10 ⁷	3,4096x10 ⁹	0,0006	2,6108	7,1512	0,0059
	Água Pura	-	-	0,0006	-	-	0,0059
279,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0059
	Vapor	0,9912	0,8947	0,9477	2,9427	7,9683	0,0063
	Líquido	5,3302x10 ⁷	2,7425x10 ⁹	0,0005	2,9427	7,9683	0,0063
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0063
280,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0063
	Vapor	0,9908	0,8826	0,9416	3,3205	8,8735	0,0068
	Líquido	4,4000x10 ⁷	2,2062x10 ⁹	0,0005	3,3205	8,8735	0,0068
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0068
281,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0068
	Vapor	0,9905	0,8690	0,9347	3,7522	9,8752	0,0074
	Líquido	3,6305x10 ⁷	1,7747x10 ⁹	0,0005	3,7522	9,8752	0,0074
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0074
282,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0074
	Vapor	0,9904	0,8535	0,9270	4,2481	10,9827	0,0079
	Líquido	2,9934x10 ⁷	1,4271x10 ⁹	0,0005	4,2481	10,9827	0,0079
	Água Pura	-	-	0,0005	-	-	0,0079
283,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0079
	Vapor	0,9907	0,8359	0,9181	4,8214	12,2053	0,0085
	Líquido	2,4654x10 ⁷	1,1469x10 ⁹	0,0004	4,8214	12,2053	0,0085
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0085
284,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0085
	Vapor	0,9914	0,8158	0,9080	5,4902	13,5524	0,0092
	Líquido	2,0271x10 ⁷	9,2059x10 ⁸	0,0004	5,4902	13,5524	0,0092
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0092
285,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0092
	Vapor	0,9931	0,7923	0,8962	6,2805	15,0331	0,0099
	Líquido	1,6628x10 ⁷	7,3757x10 ⁸	0,0004	6,2805	15,0331	0,0099
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0099
286,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0099
	Vapor	0,9963	0,7648	0,8824	7,2319	16,6539	0,0107
	Líquido	1,3592x10 ⁷	5,8923x10 ⁸	0,0004	7,2319	16,6539	0,0107
	Água Pura	-	-	0,0004	-	-	0,0107
287,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0107
	Vapor	1,0026	0,7315	0,8660	8,4125	18,4150	0,0115
	Líquido	1,1050x10 ⁷	4,6857x10 ⁸	0,0003	8,4125	18,4150	0,0115
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0115
288,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0115
	Vapor	1,0400	0,6427	0,8246	11,7013	21,6917	0,0125
	Líquido	7,8384x10 ⁶	3,2685x10 ⁸	0,0003	11,7013	21,6917	0,0125

(Continuação) Tabela H.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
289,00	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0125
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0125
	Vapor	1,1820	0,5407	0,7866	16,6646	22,8704	0,0135
	Líquido	5,9510x10 ⁶	2,4406x10 ⁸	0,0002	16,6646	22,8704	0,0135
290,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0135
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0135
	Vapor	1,3264	0,4008	0,6388	25,6689	23,2670	0,0148
	Líquido	4,1912x10 ⁶	1,7031x10 ⁸	0,0002	25,6689	23,2670	0,0148
291,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0148
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0148
	Vapor	1,1900	0,3239	0,5046	31,4320	25,6642	0,0162
	Líquido	3,0048x10 ⁶	1,2164x10 ⁸	0,0002	31,4320	25,6642	0,0162
292,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0162
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0162
	Vapor	1,0688	0,2767	0,4145	37,2010	28,8924	0,0179
	Líquido	2,2512x10 ⁶	9,1169x10 ⁷	0,0001	37,2010	28,8924	0,0179
293,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0179
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0179
	Vapor	0,9810	0,2477	0,3539	43,4440	32,9031	0,0199
	Líquido	1,7594x10 ⁶	7,1509x10 ⁷	0,0001	43,4440	32,9031	0,0199
294,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0199
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0199
	Vapor	0,9210	0,2302	0,3122	50,3841	37,7752	0,0221
	Líquido	1,4250x10 ⁶	5,8289x10 ⁷	0,0001	50,3841	37,7752	0,0221
295,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0221
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0221
	Vapor	0,8820	0,2205	0,2829	58,1943	43,6417	0,0246
	Líquido	1,1888x10 ⁶	4,9060x10 ⁷	0,0001	58,1943	43,6417	0,0246
296,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0246
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0246
	Vapor	0,8592	0,2165	0,2620	67,0407	50,6780	0,0275
	Líquido	1,0165x10 ⁶	4,2415x10 ⁷	0,0001	67,0407	50,6780	0,0275
297,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0275
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0275
	Vapor	0,8492	0,2170	0,2471	77,0984	59,1036	0,0308
	Líquido	8,8733x10 ⁵	3,7516x10 ⁷	0,0001	77,0984	59,1036	0,0308
298,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0308
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0308
	Vapor	0,8498	0,2213	0,2366	88,5599	69,1872	0,0345
	Líquido	7,8840x10 ⁵	3,3837x10 ⁷	0,0001	88,5599	69,1872	0,0345
299,00	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0345
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0345
299,00	Vapor	0,8593	0,2290	0,2295	101,6413	81,2560	0,0388
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0388

(Conclusão) Tabela H.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	$\hat{f}_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
300,00	Líquido	7,1129x10 ⁵	3,1044x10 ⁷	0,0001	101,6413	81,2560	0,0388
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0388
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0388
	Vapor	0,8770	0,2400	0,2250	116,5875	95,7072	0,0436
	Líquido	6,5034x10 ⁵	2,8910x10 ⁷	0,0001	116,5875	95,7072	0,0436
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0436
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0436

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela H.4 – Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% C₂H₆ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^{\text{S}}$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{S}}$	$\theta_{\text{CH}_4}^{\text{L}}$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^{\text{L}}$
260,00	3,354	0,06605	0,04023	0,00000	0,94796
261,00	3,498	0,06696	0,04065	0,00000	0,94735
262,00	3,648	0,06787	0,04108	0,00000	0,94673
263,00	3,802	0,06880	0,04150	0,00000	0,94612
264,00	3,963	0,06973	0,04193	0,00000	0,94549
265,00	4,129	0,07066	0,04237	0,00000	0,94486
266,00	4,129	0,07161	0,04280	0,00000	0,94423
267,00	4,478	0,07255	0,04324	0,00000	0,94360
268,00	4,662	0,07351	0,04368	0,00000	0,94296
269,00	4,852	0,07447	0,04412	0,00000	0,94231
270,00	5,049	0,07544	0,04457	0,00000	0,94167
271,00	5,253	0,07642	0,04502	0,00000	0,94101
272,00	5,463	0,07740	0,04547	0,00000	0,94036
273,00	5,681	0,07839	0,04592	0,00000	0,93970
274,00	6,560	0,08739	0,04802	0,00000	0,93838
275,00	7,380	0,09505	0,04879	0,00000	0,93838
276,00	8,305	0,10335	0,04961	0,00000	0,93829
277,00	9,351	0,11236	0,05049	0,00000	0,93810
278,00	10,536	0,12213	0,05143	0,00000	0,93780
279,00	11,881	0,13275	0,05246	0,00000	0,93739
280,00	13,412	0,14430	0,05359	0,00000	0,93683
281,00	15,160	0,15688	0,05484	0,00000	0,93611
282,00	17,165	0,17063	0,05626	0,00000	0,93521
283,00	19,477	0,18571	0,05787	0,00000	0,93407
284,00	22,161	0,20237	0,05976	0,00000	0,93263
285,00	25,308	0,22093	0,06203	0,00000	0,93079
286,00	29,047	0,24190	0,06484	0,00000	0,92837
287,00	33,577	0,26620	0,06854	0,00000	0,92505

(Conclusão) Tabela H.4 – Frações de ocupação do metano e etano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema $\text{CH}_4 + 75 \text{ mol\% C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{C}_2\text{H}_6}^l$
288,00	45,019	0,33032	0,08744	0,00000	0,90644
289,00	56,410	0,40714	0,11543	0,00000	0,87867
290,00	77,434	0,50843	0,16608	0,00000	0,82820
291,00	105,690	0,55328	0,18231	0,00000	0,81236
292,00	139,270	0,58910	0,19119	0,00000	0,80391
293,00	177,196	0,62090	0,19643	0,00000	0,79908
294,00	218,901	0,65014	0,19937	0,00000	0,79656
295,00	263,998	0,67743	0,20066	0,00000	0,79565
296,00	312,195	0,70305	0,20070	0,00000	0,79597
297,00	363,263	0,72713	0,19977	0,00000	0,79725
298,00	417,012	0,74976	0,19804	0,00000	0,79929
299,00	473,282	0,77099	0,19566	0,00000	0,80195
300,00	531,939	0,79084	0,19275	0,00000	0,80512

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE I – COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS CALCULADOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + ETANO + ÁGUA E DADOS EXPERIMENTAIS

Tabela I.1 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Deaton e Frost (1946) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + C₂H₆ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	y _{C₂H₆} *
274,80	28,600	28,632	0,111	0,012
277,60	38,100	38,062	0,100	0,012
280,40	50,900	50,860	0,079	0,012

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela I.2 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Holder e Grigoriou (1980) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + C₂H₆ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	y _{C₂H₆} *
283,90	18,100	18,288	1,041	0,984
285,70	23,100	23,531	1,867	0,984
286,60	27,100	26,937	0,602	0,984
279,40	9,900	10,500	6,057	0,953
281,50	13,400	13,658	1,925	0,953
283,30	17,100	17,244	0,841	0,953
285,30	21,700	22,657	4,412	0,953
286,40	25,100	26,608	6,006	0,953
281,60	14,200	15,323	7,909	0,823
283,30	17,700	19,029	7,507	0,823
284,80	21,400	23,209	8,455	0,823
286,20	26,600	28,216	6,077	0,823
287,00	30,000	31,762	5,874	0,823

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela I.3 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Maekawa (2001) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %	$y_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$
275,40	30,000	30,548	1,827	0,011
276,80	35,000	35,213	0,608	0,011
278,50	42,000	41,906	0,223	0,011
280,20	51,000	49,985	1,990	0,011
281,30	57,000	56,114	1,554	0,011
281,90	61,000	59,807	1,955	0,011
283,10	69,000	68,047	1,382	0,011
283,80	74,000	73,449	0,744	0,011
284,70	81,000	81,143	0,176	0,011
285,40	89,000	87,783	1,367	0,011
277,00	32,000	34,579	8,059	0,021
278,40	37,000	39,961	8,002	0,021
279,10	40,000	42,982	7,455	0,021
280,30	46,000	48,754	5,988	0,021
281,40	52,000	54,802	5,389	0,021
282,40	58,000	61,036	5,235	0,021
283,00	62,000	65,162	5,099	0,021
283,70	67,000	70,385	5,052	0,021
284,40	73,000	76,099	4,245	0,021
285,20	81,000	83,308	2,849	0,021
285,50	84,000	86,217	2,639	0,021
285,90	90,000	90,285	0,317	0,021

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela I.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Mcleod e Campbell (1961) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %	$y_{\text{C}_2\text{H}_6}^*$
302,00	684,300	643,107	6,020	0,056
301,10	622,300	582,669	6,368	0,056
299,00	482,300	457,313	5,181	0,056
296,50	344,400	335,381	2,619	0,056
293,60	242,400	228,672	5,663	0,055
289,60	138,900	133,356	3,991	0,055
287,90	104,500	107,109	2,496	0,055
284,90	69,300	73,186	5,608	0,054

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE J – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA ESTABELECIDOS 25 % DE DIÓXIDO DE CARBONO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS

Tabela J.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	Y _{H₂O}
260,00	11,597	0,7499024747	0,2499674916	0,0001300338
261,00	12,119	0,7498977956	0,2499659319	0,0001362725
262,00	12,654	0,7498928790	0,2499642930	0,0001428280
263,00	13,202	0,7498877129	0,2499625710	0,0001497161
264,00	13,763	0,7498822849	0,2499607616	0,0001569535
265,00	14,335	0,7498765823	0,2499588608	0,0001645569
266,00	14,920	0,7498705922	0,2499568641	0,0001725438
267,00	15,518	0,7498643011	0,2499547670	0,0001809319
268,00	16,127	0,7498576955	0,2499525652	0,0001897393
269,00	16,748	0,7498507616	0,2499502539	0,0001989846
270,00	17,380	0,7498434850	0,2499478283	0,0002086866
271,00	18,025	0,7498358515	0,2499452838	0,0002188646
272,00	18,681	0,7498278463	0,2499426154	0,0002295383
273,00	19,349	0,7498194544	0,2499398181	0,0002407275
274,00	22,272	0,7498264227	0,2499421409	0,0002314364
275,00	24,688	0,7498276168	0,2499425389	0,0002298443
276,00	27,377	0,7498286198	0,2499428733	0,0002285070
277,00	30,374	0,7498294063	0,2499431354	0,0002274582
278,00	33,722	0,7498299450	0,2499433150	0,0002267400
279,00	37,470	0,7498301961	0,2499433987	0,0002264052
280,00	41,677	0,7498301090	0,2499433697	0,0002265214
281,00	46,417	0,7498296181	0,2499432060	0,0002271758
282,00	51,776	0,7498286378	0,2499428793	0,0002284829
283,00	57,864	0,7498270542	0,2499423514	0,0002305944
284,00	64,816	0,7498247150	0,2499415717	0,0002337134

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela J.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{CO₂}	X _{H₂O}
260,00	11,597	0,0000000030	0,0000074461	0,9999925509
261,00	12,119	0,0000000034	0,0000079522	0,9999920444
262,00	12,654	0,0000000038	0,0000084839	0,9999915122
263,00	13,202	0,0000000043	0,0000090421	0,9999909536
264,00	13,763	0,0000000049	0,0000096275	0,9999903677
265,00	14,335	0,0000000055	0,0000102407	0,9999897538
266,00	14,920	0,0000000062	0,0000108827	0,9999891111
267,00	15,518	0,0000000070	0,0000115541	0,9999884389
268,00	16,127	0,0000000079	0,0000122559	0,9999877363
269,00	16,748	0,0000000088	0,0000129888	0,9999870023
270,00	17,380	0,0000000099	0,0000137538	0,9999862363
271,00	18,025	0,0000000111	0,0000145518	0,9999854371
272,00	18,681	0,0000000124	0,0000153838	0,9999846039
273,00	19,349	0,0000000138	0,0000162506	0,9999837356
274,00	22,272	0,0000000170	0,0000187712	0,9999812118
275,00	24,688	0,0000000201	0,0000209590	0,9999790209
276,00	27,377	0,0000000239	0,0000233684	0,9999766077
277,00	30,374	0,0000000282	0,0000260154	0,9999739563
278,00	33,722	0,0000000334	0,0000289154	0,9999710512
279,00	37,470	0,0000000394	0,0000320823	0,9999678783
280,00	41,677	0,0000000466	0,0000355279	0,9999644256
281,00	46,417	0,0000000549	0,0000392602	0,9999606849
282,00	51,776	0,0000000647	0,0000432816	0,9999566537
283,00	57,864	0,0000000762	0,0000475863	0,9999523375
284,00	64,816	0,0000000897	0,0000521567	0,9999477536

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela J.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,9695	0,9288	0,9082	8,4314	2,6924	0,0014
	Líquido	2,4521x10 ⁸	3,1180x10 ⁴	0,0001*	8,4314	2,6924	0,0014*
	Água Pura	-	-	0,0001*	-	-	0,0014*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0014
261,00	Vapor	0,9686	0,9265	0,9051	8,8027	2,8068	0,0015
	Líquido	1,9012x10 ⁸	2,7231x10 ⁴	0,0001*	9,1826	2,9235	0,0016*
	Água Pura	-	-	0,0001*	-	-	0,0015*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0016
262,00	Vapor	0,9668	0,9220	0,8990	9,5710	3,0425	0,0018
	Líquido	1,6778x10 ⁸	2,5487x10 ⁴	0,0001*	9,5710	3,0425	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0001*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
263,00	Vapor	0,9668	0,9220	0,8990	9,5710	3,0425	0,0018
	Líquido	1,6778x10 ⁸	2,5487x10 ⁴	0,0001*	9,5710	3,0425	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0001*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
264,00	Vapor	0,9658	0,9197	0,8958	9,9677	3,1638	0,0019
	Líquido	1,4830x10 ⁸	2,3877x10 ⁴	0,0001*	9,9677	3,1638	0,0019*
	Água Pura	-	-	0,0001*	-	-	0,0019*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0019
265,00	Vapor	0,9649	0,9174	0,8927	10,3727	3,2872	0,0021
	Líquido	1,3127x10 ⁸	2,2391x10 ⁴	0,0001*	10,3727	3,2872	0,0021*
	Água Pura	-	-	0,0001*	-	-	0,0021*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0021
266,00	Vapor	0,9640	0,9151	0,8896	10,7857	3,4127	0,0023
	Líquido	1,1636x10 ⁸	2,1017x10 ⁴	0,0002*	10,7857	3,4127	0,0023*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0023*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0023
267,00	Vapor	0,9631	0,9128	0,8864	11,2067	3,5404	0,0025
	Líquido	1,0329x10 ⁸	1,9746x10 ⁴	0,0002*	11,2067	3,5404	0,0025*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0025*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0025
268,00	Vapor	0,9622	0,9105	0,8833	11,6355	3,6701	0,0027
	Líquido	9,1825x10 ⁷	1,8568x10 ⁴	0,0002*	11,6355	3,6701	0,0027*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0027*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0027
269,00	Vapor	0,9613	0,9082	0,8801	12,0721	3,8017	0,0029
	Líquido	8,1738x10 ⁷	1,7476x10 ⁴	0,0002*	12,0721	3,8017	0,0029*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0029*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0029
270,00	Vapor	0,9604	0,9059	0,8770	12,5164	3,9354	0,0032
	Líquido	7,2857x10 ⁷	1,6462x10 ⁴	0,0002*	12,5164	3,9354	0,0032*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0032*

(Continuação) Tabela J.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
271,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0032
	Vapor	0,9595	0,9036	0,8738	12,9684	4,0710	0,0034
	Líquido	6,5025x10 ⁷	1,5520x10 ⁴	0,0002*	12,9684	4,0710	0,0034*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0034*
272,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0034
	Vapor	0,9586	0,9014	0,8707	13,4280	4,2086	0,0037
	Líquido	5,8109x10 ⁷	1,4644x10 ⁴	0,0002*	13,4280	4,2086	0,0037*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0037*
273,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0037
	Vapor	0,9578	0,8991	0,8675	13,8953	4,3481	0,0040
	Líquido	5,1994x10 ⁷	1,3828x10 ⁴	0,0002*	13,8953	4,3481	0,0040*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0040*
274,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0040
	Vapor	0,9523	0,8857	0,8498	15,9032	4,9304	0,0044
	Líquido	4,2041x10 ⁷	1,1793x10 ⁴	0,0002	15,9032	4,9304	0,0044
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0044
275,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0044
	Vapor	0,9480	0,8752	0,8359	17,5495	5,4004	0,0047
	Líquido	3,5291x10 ⁷	1,0436x10 ⁴	0,0002	17,5495	5,4004	0,0047
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0047
276,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
	Vapor	0,9434	0,8637	0,8207	19,3656	5,9101	0,0051
	Líquido	2,9644x10 ⁷	9,2379x10 ³	0,0002	19,3656	5,9101	0,0051
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0051
277,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0051
	Vapor	0,9383	0,8512	0,8041	21,3707	6,4619	0,0056
	Líquido	2,4914x10 ⁷	8,1776x10 ³	0,0002	21,3707	6,4619	0,0056
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0056
278,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0056
	Vapor	0,9328	0,8375	0,7860	23,5872	7,0585	0,0060
	Líquido	2,0948x10 ⁷	7,2389x10 ³	0,0002	23,5872	7,0585	0,0060
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0060
279,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0060
	Vapor	0,9269	0,8224	0,7661	26,0407	7,7023	0,0065
	Líquido	1,7620x10 ⁷	6,4073x10 ³	0,0002	26,0407	7,7023	0,0065
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0065
280,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0065
	Vapor	0,9203	0,8060	0,7443	28,7613	8,3957	0,0070
	Líquido	1,4824x10 ⁷	5,6700x10 ³	0,0002	28,7613	8,3957	0,0070
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0070
281,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0070
	Vapor	0,9132	0,7879	0,7205	31,7847	9,1406	0,0076
	Líquido	1,2473x10 ⁷	5,0158x10 ³	0,0002	31,7847	9,1406	0,0076

(Conclusão) Tabela J.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
282,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0076
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0076
	Vapor	0,9055	0,7680	0,6944	35,1537	9,9386	0,0082
	Líquido	1,0495x10 ⁷	4,4349x10 ³	0,0002	35,1537	9,9386	0,0082
283,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0082
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0082
	Vapor	0,8970	0,7461	0,6657	38,9198	10,7903	0,0089
	Líquido	8,8292x10 ⁶	3,9187x10 ³	0,0002	38,9198	10,7903	0,0089
284,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0089
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0089
	Vapor	0,8878	0,7219	0,6341	43,1468	11,6954	0,0096
	Líquido	7,4246x10 ⁶	3,4595x10 ³	0,0001	43,1468	11,6954	0,0096
	Água Pura	-	-	0,0001	-	-	0,0096
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0096

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela J.4 – Frações de ocupação do metano e dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 25 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CO}_2}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{CO}_2}^l$
260,00	11,597	0,20920	0,59315	0,49802	0,38961
261,00	12,119	0,22047	0,59234	0,47580	0,39037
262,00	12,654	0,23175	0,59154	0,45375	0,39111
263,00	13,202	0,24301	0,59074	0,43195	0,39185
264,00	13,763	0,25420	0,58995	0,41049	0,39256
265,00	14,335	0,26526	0,58916	0,38944	0,39326
266,00	14,920	0,27617	0,58838	0,36886	0,39395
267,00	15,518	0,28688	0,58760	0,34883	0,39463
268,00	16,127	0,29735	0,58683	0,32939	0,39529
269,00	16,748	0,30756	0,58606	0,31059	0,39594
270,00	17,380	0,31747	0,58530	0,29247	0,39658
271,00	18,025	0,32708	0,58454	0,27505	0,39721
272,00	18,681	0,33636	0,58379	0,25837	0,39782
273,00	19,349	0,34529	0,58304	0,24243	0,39842
274,00	22,272	0,42566	0,57687	0,11905	0,40640
275,00	24,688	0,44436	0,57810	0,11410	0,40604
276,00	27,377	0,46327	0,57951	0,10919	0,40546
277,00	30,374	0,48233	0,58114	0,10430	0,40461
278,00	33,722	0,50154	0,58301	0,09945	0,40348
279,00	37,470	0,52085	0,58518	0,09463	0,40202
280,00	41,677	0,54026	0,58769	0,08985	0,40017
281,00	46,417	0,55975	0,59062	0,08511	0,39789
282,00	51,776	0,57931	0,59402	0,08041	0,39509
283,00	57,864	0,59894	0,59801	0,07574	0,39168
284,00	64,816	0,61864	0,60269	0,07109	0,38755

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE K – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA ESTABELECIDOS 50 % DE DIÓXIDO DE CARBONO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS

Tabela K.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	Y _{H₂O}
260,00	9,041	0,4999167944	0,4999167944	0,0001664113
261,00	9,478	0,4999130601	0,4999130601	0,0001738797
262,00	9,930	0,4999091525	0,4999091525	0,0001816951
263,00	10,396	0,4999050621	0,4999050621	0,0001898758
264,00	10,875	0,4999007794	0,4999007794	0,0001984412
265,00	11,368	0,4998962943	0,4998962943	0,0002074113
266,00	11,875	0,4998915964	0,4998915964	0,0002168072
267,00	12,394	0,4998866747	0,4998866747	0,0002266507
268,00	12,927	0,4998815179	0,4998815179	0,0002369642
269,00	13,473	0,4998761143	0,4998761143	0,0002477713
270,00	14,032	0,4998704520	0,4998704520	0,0002590960
271,00	14,603	0,4998645184	0,4998645184	0,0002709632
272,00	15,186	0,4998583008	0,4998583008	0,0002833984
273,00	15,782	0,4998517861	0,4998517861	0,0002964278
274,00	18,683	0,4998605371	0,4998605371	0,0002789258
275,00	20,780	0,4998616703	0,4998616703	0,0002766593
276,00	23,126	0,4998626156	0,4998626156	0,0002747687
277,00	25,756	0,4998633429	0,4998633429	0,0002733142
278,00	28,713	0,4998638135	0,4998638135	0,0002723729
279,00	32,047	0,4998639769	0,4998639769	0,0002720461
280,00	35,820	0,4998637651	0,4998637651	0,0002724699
281,00	40,110	0,4998630841	0,4998630841	0,0002738318
282,00	45,017	0,4998618007	0,4998618007	0,0002763986
283,00	50,668	0,4998597186	0,4998597186	0,0002805627
284,00	57,233	0,4998565381	0,4998565381	0,0002869238

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela K.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	x _{CH₄}	x _{CO₂}	x _{H₂O}
260,00	9,041	0,0000000016	0,0000117703	0,9999882281
261,00	9,478	0,0000000018	0,0000126139	0,9999873843
262,00	9,930	0,0000000020	0,0000135052	0,9999864928
263,00	10,396	0,0000000023	0,0000144456	0,9999855521
264,00	10,875	0,0000000026	0,0000154368	0,9999845606
265,00	11,368	0,0000000030	0,0000164803	0,9999835167
266,00	11,875	0,0000000034	0,0000175779	0,9999824188
267,00	12,394	0,0000000038	0,0000187310	0,9999812652
268,00	12,927	0,0000000043	0,0000199411	0,9999800546
269,00	13,473	0,0000000048	0,0000212100	0,9999787852
270,00	14,032	0,0000000054	0,0000225391	0,9999774555
271,00	14,603	0,0000000061	0,0000239300	0,9999760639
272,00	15,186	0,0000000068	0,0000253843	0,9999746089
273,00	15,782	0,0000000077	0,0000269037	0,9999730887
274,00	18,683	0,0000000097	0,0000318941	0,9999680962
275,00	20,780	0,0000000116	0,0000357540	0,9999642344
276,00	23,126	0,0000000138	0,0000400298	0,9999599564
277,00	25,756	0,0000000164	0,0000447553	0,9999552283
278,00	28,713	0,0000000196	0,0000499640	0,9999500165
279,00	32,047	0,0000000233	0,0000556872	0,9999442895
280,00	35,820	0,0000000277	0,0000619519	0,9999380204
281,00	40,110	0,0000000330	0,0000687768	0,9999311902
282,00	45,017	0,0000000393	0,0000761666	0,9999237942
283,00	50,668	0,0000000468	0,0000841023	0,9999158509
284,00	57,233	0,0000000558	0,0000925260	0,9999074181

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela K.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,9803	0,9376	0,9078	4,4307	4,2375	0,0014
	Líquido	3,1310x10 ⁸	3,9822x10 ⁴	0,0002*	4,4307	4,2375	0,0014*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0014*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0014
261,00	Vapor	0,9797	0,9354	0,9044	4,6422	4,4322	0,0015
	Líquido	2,7454x10 ⁸	3,7070x10 ⁴	0,0002*	4,6422	4,4322	0,0015*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0015*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0015
262,00	Vapor	0,9791	0,9331	0,9010	4,8603	4,6322	0,0016
	Líquido	2,4108x10 ⁸	3,4540x10 ⁴	0,0002*	4,8603	4,6322	0,0016*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0016*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0016
263,00	Vapor	0,9784	0,9308	0,8975	5,0848	4,8375	0,0018
	Líquido	2,1200x10 ⁸	3,2212x10 ⁴	0,0002*	5,0848	4,8375	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
264,00	Vapor	0,9778	0,9285	0,8939	5,3156	5,0479	0,0019
	Líquido	1,8670x10 ⁸	3,0068x10 ⁴	0,0002*	5,3156	5,0479	0,0019*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0019*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0019
265,00	Vapor	0,9771	0,9262	0,8903	5,5528	5,2634	0,0021
	Líquido	1,6465x10 ⁸	2,8093x10 ⁴	0,0002*	5,5528	5,2634	0,0021*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0021*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0021
266,00	Vapor	0,9764	0,9238	0,8867	5,7962	5,4839	0,0023
	Líquido	1,4541x10 ⁸	2,6272x10 ⁴	0,0002*	5,7962	5,4839	0,0023*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0023*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0023
267,00	Vapor	0,9758	0,9215	0,8830	6,0458	5,7091	0,0025
	Líquido	1,2860x10 ⁸	2,4591x10 ⁴	0,0002*	6,0458	5,7091	0,0025*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0025*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0025
268,00	Vapor	0,9751	0,9191	0,8793	6,3014	5,9391	0,0027
	Líquido	1,1389x10 ⁸	2,3039x10 ⁴	0,0002*	6,3014	5,9391	0,0027*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0027*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0027
269,00	Vapor	0,9745	0,9167	0,8756	6,5630	6,1737	0,0029
	Líquido	1,0100x10 ⁸	2,1604x10 ⁴	0,0002*	6,5630	6,1737	0,0029*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0029*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0029
270,00	Vapor	0,9738	0,9143	0,8719	6,8305	6,4127	0,0032
	Líquido	8,9704x10 ⁷	2,0276x10 ⁴	0,0002*	6,8305	6,4127	0,0032*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0032*

(Continuação) Tabela K.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
271,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0032
	Vapor	0,9732	0,9119	0,8681	7,1037	6,6560	0,0034
	Líquido	$7,9772 \times 10^7$	$1,9047 \times 10^4$	0,0002*	7,1037	6,6560	0,0034*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0034*
272,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0034
	Vapor	0,9726	0,9094	0,8644	7,3826	6,9035	0,0037
	Líquido	$7,1034 \times 10^7$	$1,7908 \times 10^4$	0,0002*	7,3826	6,9035	0,0037*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0037*
273,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0037
	Vapor	0,9719	0,9070	0,8606	7,6671	7,1552	0,0040
	Líquido	$6,3338 \times 10^7$	$1,6851 \times 10^4$	0,0003*	7,6671	7,1552	0,0040*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0040*
274,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0040
	Vapor	0,9675	0,8916	0,8375	9,0358	8,3262	0,0044
	Líquido	$4,9793 \times 10^7$	$1,3972 \times 10^4$	0,0002	9,0358	8,3262	0,0044
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0044
275,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0044
	Vapor	0,9646	0,8810	0,8218	10,0198	9,1516	0,0047
	Líquido	$4,1633 \times 10^7$	$1,2317 \times 10^4$	0,0002	10,0198	9,1516	0,0047
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0047
276,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
	Vapor	0,9615	0,8695	0,8045	11,1148	10,0510	0,0051
	Líquido	$3,4824 \times 10^7$	$1,0857 \times 10^4$	0,0002	11,1148	10,0510	0,0051
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0051
277,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0051
	Vapor	0,9581	0,8567	0,7855	12,3352	11,0298	0,0055
	Líquido	$2,9136 \times 10^7$	$9,5683 \times 10^3$	0,0002	12,3352	11,0298	0,0055
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0055
278,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0055
	Vapor	0,9544	0,8426	0,7645	13,6985	12,0933	0,0060
	Líquido	$2,4380 \times 10^7$	$8,4296 \times 10^3$	0,0002	13,6985	12,0933	0,0060
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0060
279,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0060
	Vapor	0,9505	0,8269	0,7414	15,2257	13,2468	0,0065
	Líquido	$2,0400 \times 10^7$	$7,4228 \times 10^3$	0,0002	15,2257	13,2468	0,0065
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0065
280,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0065
	Vapor	0,9462	0,8096	0,7158	16,9422	14,4951	0,0070
	Líquido	$1,7066 \times 10^7$	$6,5319 \times 10^3$	0,0002	16,9422	14,4951	0,0070
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0070
281,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0070
	Vapor	0,9417	0,7901	0,6873	18,8802	15,8421	0,0075
	Líquido	$1,4270 \times 10^7$	$5,7426 \times 10^3$	0,0002	18,8802	15,8421	0,0075

(Conclusão) Tabela K.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
282,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0075
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0075
	Vapor	0,9368	0,7684	0,6557	21,0807	17,2902	0,0082
	Líquido	1,1924x10 ⁷	5,0426x10 ³	0,0002	21,0807	17,2902	0,0082
283,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0082
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0082
	Vapor	0,9317	0,7438	0,6203	23,5978	18,8386	0,0088
	Líquido	9,9521x10 ⁶	4,4208x10 ³	0,0002	23,5978	18,8386	0,0088
284,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0088
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0088
	Vapor	0,9265	0,7159	0,5805	26,5049	20,4817	0,0095
	Líquido	8,2928x10 ⁶	3,8677x10 ³	0,0002	26,5049	20,4817	0,0095
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0095
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0095

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela K.4 – Frações de ocupação do metano e dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 50 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CO}_2}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{CO}_2}^l$
260,00	9,041	0,09265	0,33085	0,66059	0,65085
261,00	9,478	0,09926	0,33018	0,64143	0,65155
262,00	9,930	0,10610	0,32952	0,62187	0,65222
263,00	10,396	0,11316	0,32888	0,60196	0,65287
264,00	10,875	0,12041	0,32825	0,58176	0,65350
265,00	11,368	0,12783	0,32763	0,56133	0,65412
266,00	11,875	0,13540	0,32702	0,54075	0,65471
267,00	12,394	0,14309	0,32642	0,52009	0,65528
268,00	12,927	0,15088	0,32583	0,49941	0,65584
269,00	13,473	0,15872	0,32526	0,47879	0,65637
270,00	14,032	0,16661	0,32469	0,45829	0,65689
271,00	14,603	0,17450	0,32413	0,43799	0,65740
272,00	15,186	0,18237	0,32358	0,41796	0,65788
273,00	15,782	0,19019	0,32303	0,39825	0,65835
274,00	18,683	0,26926	0,31797	0,22383	0,66580
275,00	20,780	0,28552	0,31921	0,21760	0,66545
276,00	23,126	0,30245	0,32069	0,21122	0,66482
277,00	25,756	0,32008	0,32243	0,20467	0,66387
278,00	28,713	0,33843	0,32451	0,19796	0,66254
279,00	32,047	0,35752	0,32699	0,19107	0,66078
280,00	35,820	0,37740	0,32995	0,18397	0,65849
281,00	40,110	0,39813	0,33351	0,17664	0,65556
282,00	45,017	0,41978	0,33783	0,16904	0,65184
283,00	50,668	0,44249	0,34312	0,16112	0,64712
284,00	57,233	0,46641	0,34971	0,15280	0,64108

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE L – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA ESTABELECIDOS 75 % DE DIÓXIDO DE CARBONO EM BASE SECA NA FASE VAPOR/GÁS

Tabela L.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{CO₂}	Y _{H₂O}
260,00	7,436	0,2499495843	0,7498487530	0,0002016627
261,00	7,807	0,2499473903	0,7498421710	0,0002104387
262,00	8,191	0,2499451017	0,7498353052	0,0002195931
263,00	8,588	0,2499427137	0,7498281411	0,0002291452
264,00	8,999	0,2499402212	0,7498206636	0,0002391152
265,00	9,423	0,2499376188	0,7498128565	0,0002495246
266,00	9,861	0,2499349011	0,7498047032	0,0002603958
267,00	10,312	0,2499320619	0,7497961857	0,0002717523
268,00	10,777	0,2499290953	0,7497872858	0,0002836189
269,00	11,255	0,2499259947	0,7497779840	0,0002960213
270,00	11,747	0,2499227534	0,7497682602	0,0003089864
271,00	12,251	0,2499193644	0,7497580933	0,0003225423
272,00	12,769	0,2499158205	0,7497474614	0,0003367181
273,00	13,300	0,2499121140	0,7497363420	0,0003515440
274,00	16,121	0,2499188151	0,7497564452	0,0003247397
275,00	17,989	0,2499196136	0,7497588408	0,0003215455
276,00	20,093	0,2499202913	0,7497608739	0,0003188348
277,00	22,467	0,2499208243	0,7497624729	0,0003167028
278,00	25,159	0,2499211806	0,7497635419	0,0003152775
279,00	28,222	0,2499213159	0,7497639476	0,0003147366
280,00	31,729	0,2499211658	0,7497634973	0,0003153370
281,00	35,772	0,2499206330	0,7497618991	0,0003174678
282,00	40,477	0,2499195609	0,7497586826	0,0003217565
283,00	46,023	0,2499176750	0,7497530249	0,0003293001
284,00	52,681	0,2499144371	0,7497433113	0,0003422516

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela L.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{CO₂}	X _{H₂O}
260,00	7,436	0,0000000007	0,0000146796	0,9999853197
261,00	7,807	0,0000000007	0,0000157579	0,9999842414
262,00	8,191	0,0000000008	0,0000169009	0,9999830983
263,00	8,588	0,0000000010	0,0000181112	0,9999818878
264,00	8,999	0,0000000011	0,0000193914	0,9999806075
265,00	9,423	0,0000000012	0,0000207442	0,9999792545
266,00	9,861	0,0000000014	0,0000221722	0,9999778264
267,00	10,312	0,0000000016	0,0000236779	0,9999763205
268,00	10,777	0,0000000018	0,0000252640	0,9999747342
269,00	11,255	0,0000000020	0,0000269331	0,9999730649
270,00	11,747	0,0000000023	0,0000286877	0,9999713100
271,00	12,251	0,0000000026	0,0000305304	0,9999694670
272,00	12,769	0,0000000029	0,0000324637	0,9999675334
273,00	13,300	0,0000000033	0,0000344902	0,9999655065
274,00	16,121	0,0000000043	0,0000418346	0,9999581611
275,00	17,989	0,0000000051	0,0000470911	0,9999529037
276,00	20,093	0,0000000062	0,0000529563	0,9999470376
277,00	22,467	0,0000000074	0,0000594890	0,9999405036
278,00	25,159	0,0000000089	0,0000667503	0,9999332409
279,00	28,222	0,0000000106	0,0000748010	0,9999251883
280,00	31,729	0,0000000128	0,0000836984	0,9999162888
281,00	35,772	0,0000000154	0,0000934891	0,9999064955
282,00	40,477	0,0000000186	0,0001041967	0,9998957847
283,00	46,023	0,0000000226	0,0001157950	0,9998841824
284,00	52,681	0,0000000276	0,0001281466	0,9998718258

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela L.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
260,00	Vapor	0,9896	0,9452	0,9092	1,8394	5,2703	0,0014
	Líquido	3,7955x10 ⁸	4,8280x10 ⁴	0,0002*	1,8394	5,2703	0,0014*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0014*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0014
261,00	Vapor	0,9893	0,9431	0,9057	1,9305	5,5210	0,0015
	Líquido	3,3232x10 ⁸	4,4879x10 ⁴	0,0002*	1,9305	5,5210	0,0015*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0015*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0015
262,00	Vapor	0,9890	0,9411	0,9021	2,0248	5,7797	0,0016
	Líquido	2,9136x10 ⁸	4,1751x10 ⁴	0,0002*	2,0248	5,7797	0,0016*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0016*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0016
263,00	Vapor	0,9887	0,9389	0,8985	2,1223	6,0463	0,0018
	Líquido	2,5580x10 ⁸	3,8872x10 ⁴	0,0002*	2,1223	6,0463	0,0018*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0018*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0018
264,00	Vapor	0,9884	0,9368	0,8948	2,2231	6,3209	0,0019
	Líquido	2,2487x10 ⁸	3,6222x10 ⁴	0,0002*	2,2231	6,3209	0,0019*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0019*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0019
265,00	Vapor	0,9881	0,9346	0,8910	2,3272	6,6033	0,0021
	Líquido	1,9794x10 ⁸	3,3780x10 ⁴	0,0002*	2,3272	6,6033	0,0021*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0021*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0021
266,00	Vapor	0,9878	0,9323	0,8872	2,4345	6,8935	0,0023
	Líquido	1,7447x10 ⁸	3,1529x10 ⁴	0,0002*	2,4345	6,8935	0,0023*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0023*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0023
267,00	Vapor	0,9875	0,9301	0,8833	2,5451	7,1915	0,0025
	Líquido	1,5399x10 ⁸	2,9452x10 ⁴	0,0002*	2,5451	7,1915	0,0025*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0025*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0025
268,00	Vapor	0,9872	0,9278	0,8793	2,6590	7,4970	0,0027
	Líquido	1,3609x10 ⁸	2,7535x10 ⁴	0,0002*	2,6590	7,4970	0,0027*
	Água Pura	-	-	0,0002*	-	-	0,0027*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0027
269,00	Vapor	0,9869	0,9255	0,8753	2,7761	7,8101	0,0029
	Líquido	1,2043x10 ⁸	2,5764x10 ⁴	0,0003*	2,7761	7,8101	0,0029*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0029*
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0029
270,00	Vapor	0,9866	0,9232	0,8712	2,8964	8,1305	0,0032
	Líquido	1,0671x10 ⁸	2,4127x10 ⁴	0,0003*	2,8964	8,1305	0,0032*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0032*

(Continuação) Tabela L.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
271,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0032
	Vapor	0,9863	0,9208	0,8671	3,0200	8,4581	0,0034
	Líquido	9,4681x10 ⁷	2,2612x10 ⁴	0,0003*	3,0200	8,4581	0,0034*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0034*
272,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0034
	Vapor	0,9860	0,9184	0,8630	3,1467	8,7928	0,0037
	Líquido	8,4114x10 ⁷	2,1210x10 ⁴	0,0003*	3,1467	8,7928	0,0037*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0037*
273,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0037
	Vapor	0,9858	0,9160	0,8588	3,2766	9,1344	0,0040
	Líquido	7,4821x10 ⁷	1,9912x10 ⁴	0,0003*	3,2766	9,1344	0,0040*
	Água Pura	-	-	0,0003*	-	-	0,0040*
274,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0040
	Vapor	0,9836	0,8996	0,8315	3,9630	10,8736	0,0044
	Líquido	5,7437x10 ⁷	1,6122x10 ⁴	0,0003	3,9630	10,8736	0,0044
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0044
275,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0044
	Vapor	0,9824	0,8894	0,8144	4,4170	11,9961	0,0047
	Líquido	4,7848x10 ⁷	1,4160x10 ⁴	0,0003	4,4170	11,9961	0,0047
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0047
276,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
	Vapor	0,9813	0,8781	0,7955	4,9274	13,2279	0,0051
	Líquido	3,9860x10 ⁷	1,2431x10 ⁴	0,0003	4,9274	13,2279	0,0051
	Água Pura	-	-	0,0003	-	-	0,0051
277,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0051
	Vapor	0,9801	0,8654	0,7745	5,5034	14,5785	0,0055
	Líquido	3,3201x10 ⁷	1,0907x10 ⁴	0,0002	5,5034	14,5785	0,0055
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0055
278,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0055
	Vapor	0,9790	0,8513	0,7510	6,1559	16,0582	0,0060
	Líquido	2,7644x10 ⁷	9,5621x10 ³	0,0002	6,1559	16,0582	0,0060
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0060
279,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0060
	Vapor	0,9781	0,8354	0,7248	6,8991	17,6772	0,0064
	Líquido	2,3003x10 ⁷	8,3736x10 ³	0,0002	6,8991	17,6772	0,0064
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0064
280,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0064
	Vapor	0,9775	0,8174	0,6953	7,7517	19,4460	0,0070
	Líquido	1,9122x10 ⁷	7,3225x10 ³	0,0002	7,7517	19,4460	0,0070
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0070
281,00	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0070
	Vapor	0,9775	0,7969	0,6619	8,7390	21,3739	0,0075
	Líquido	1,5873x10 ⁷	6,3912x10 ³	0,0002	8,7390	21,3739	0,0075

(Conclusão) Tabela L.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido, água pura e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{CO}_2}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{CO_2} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
282,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0075
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0075
	Vapor	0,9785	0,7733	0,6236	9,8980	23,4679	0,0081
	Líquido	1,3150x10 ⁷	5,5643x10 ³	0,0002	9,8980	23,4679	0,0081
283,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0081
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0081
	Vapor	0,9812	0,7456	0,5791	11,2856	25,7285	0,0088
	Líquido	1,0861x10 ⁷	4,1683x10 ³	0,0002	11,2856	25,7285	0,0088
284,00	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0088
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0088
	Vapor	0,9874	0,7125	0,5263	13,0000	28,1400	0,0095
	Líquido	8,9316x10 ⁶	4,8278x10 ³	0,0002	13,0000	28,1400	0,0095
	Água Pura	-	-	0,0002	-	-	0,0095
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0095

*Condição para água no estado sólido (gelo)

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela L.4 – Frações de ocupação do metano e dióxido de carbono nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 75 mol% CO₂ + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CO}_2}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$	$\theta_{\text{CO}_2}^l$
260,00	7,436	0,0348	0,1423	0,7423	0,8387
261,00	7,807	0,0375	0,1420	0,7266	0,8391
262,00	8,191	0,0405	0,1416	0,7105	0,8395
263,00	8,588	0,0436	0,1413	0,6938	0,8399
264,00	8,999	0,0468	0,1410	0,6766	0,8403
265,00	9,423	0,0501	0,1407	0,6590	0,8406
266,00	9,861	0,0536	0,1404	0,6410	0,8410
267,00	10,312	0,0572	0,1401	0,6226	0,8413
268,00	10,777	0,0610	0,1398	0,6040	0,8416
269,00	11,255	0,0648	0,1395	0,5850	0,8419
270,00	11,747	0,0688	0,1392	0,5659	0,8422
271,00	12,251	0,0729	0,1390	0,5466	0,8424
272,00	12,769	0,0770	0,1387	0,5272	0,8427
273,00	13,300	0,0812	0,1384	0,5078	0,8429
274,00	16,121	0,1287	0,1360	0,3187	0,8481
275,00	17,989	0,1386	0,1368	0,3141	0,8482
276,00	20,093	0,1492	0,1378	0,3094	0,8481
277,00	22,467	0,1607	0,1390	0,3045	0,8478
278,00	25,159	0,1731	0,1404	0,2992	0,8471
279,00	28,222	0,1866	0,1422	0,2936	0,8461
280,00	31,729	0,2012	0,1443	0,2876	0,8446
281,00	35,772	0,2174	0,1471	0,2811	0,8425
282,00	40,477	0,2353	0,1505	0,2739	0,8397
283,00	46,023	0,2556	0,1552	0,2657	0,8356
284,00	52,681	0,2792	0,1616	0,2562	0,8297

Fonte: Próprio Autor (2019)

**APÊNDICE M – COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS CALCULADOS
PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA
O SISTEMA METANO + DIÓXIDO DE CARBONO + ÁGUA E DADOS
EXPERIMENTAIS**

Tabela M.1 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Adisasmito, Frank e Sloan (1991) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	Y _{CO₂} *
273,70	25,200	24,504	2,762	0,100
274,60	25,900	25,908	0,029	0,140
276,90	32,400	33,031	1,948	0,130
279,10	41,800	41,446	0,848	0,130
281,60	53,800	53,943	0,265	0,130
284,00	71,700	70,091	2,244	0,130
286,10	92,400	89,667	2,958	0,120
287,40	109,500	103,999	5,024	0,130
273,80	21,200	21,819	2,920	0,250
279,40	39,600	39,934	0,844	0,220
283,40	62,300	61,677	1,000	0,220
285,20	77,500	76,276	1,580	0,210
287,60	104,400	100,160	4,061	0,250
273,70	18,100	18,825	4,003	0,440
276,90	26,300	26,764	1,764	0,420
280,70	40,300	40,939	1,586	0,400
283,10	54,300	54,065	0,432	0,390
285,10	69,400	68,720	0,980	0,390
287,40	97,800	92,659	5,256	0,390
278,50	29,800	30,857	3,546	0,470
280,90	41,400	41,861	1,114	0,400
281,80	44,700	46,068	3,059	0,410
285,10	68,400	67,296	1,615	0,440
287,40	95,900	91,236	4,864	0,450
274,60	16,600	17,404	4,841	0,730
276,40	20,800	21,563	3,668	0,700
278,20	25,800	26,643	3,267	0,680
280,20	32,800	33,520	2,195	0,680
282,00	41,200	41,749	1,333	0,670
273,70	14,500	15,266	5,279	0,790
275,90	18,800	19,564	4,066	0,780
277,80	23,700	24,473	3,261	0,760
279,60	29,700	30,268	1,911	0,750
281,60	37,900	38,655	1,992	0,740
282,70	43,700	42,900	1,830	0,850

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela M.2 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Dholabhai e Bishnoi (1994) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %	$y_{\text{CO}_2}^*$
277,56	34,100	34,687	1,721	0,153
281,50	51,400	51,911	0,994	0,167
274,10	23,600	24,125	2,225	0,164
284,84	75,300	74,567	0,973	0,179

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela M.3 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Fan e Guo (1999) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %	$y_{\text{CO}_2}^*$
273,60	11,600	11,794	1,676	0,965
273,70	12,000	11,925	0,629	0,965
277,20	19,500	17,611	9,685	0,965
277,60	19,400	18,431	4,994	0,965
277,90	20,500	19,074	6,955	0,965

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela M.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Hachikubo et al. (2002) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P_{exp} (bar)	P_{calc} (bar)	DRMP %	$y_{\text{CO}_2}^*$
271,29	12,940	12,242	5,395	0,770
271,44	14,500	14,858	2,469	0,500

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela M.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Katitani (2014) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	Y _{CO₂} *
278,69	40,500	40,717	0,537	0,100
278,65	38,800	40,550	4,510	0,100
281,20	52,100	52,926	1,585	0,100
280,83	50,500	50,896	0,784	0,100
283,12	64,400	65,045	1,002	0,100
284,52	75,000	75,921	1,227	0,100
285,51	85,200	84,921	0,328	0,100
286,55	95,700	95,797	0,101	0,100

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela M.6 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Seo e Lee (2001) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	Y _{CO₂} *
274,36	15,000	15,474	3,163	0,904
273,56	20,000	21,073	5,364	0,263
274,36	20,000	21,648	8,238	0,338
275,86	20,000	21,912	9,559	0,565
276,56	20,000	20,906	4,528	0,795
275,36	26,000	26,964	3,706	0,185
276,76	26,000	26,760	2,922	0,397
277,96	26,000	26,752	2,893	0,620
278,26	26,000	25,501	1,919	0,784
278,06	35,000	35,185	0,530	0,201
279,26	35,000	34,385	1,756	0,427
280,16	35,000	34,501	1,425	0,609
280,76	35,000	34,574	1,217	0,762
281,46	50,000	50,589	1,179	0,197
282,56	50,000	50,285	0,571	0,409
283,26	50,000	50,180	0,361	0,599
283,56	50,000	48,874	2,253	0,805

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela M.7 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Wang, Dennis e Hou (2014) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + CO₂ + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	y _{CO₂} *
280,30	37,700	39,534	4,864	0,384
280,30	43,700	44,479	1,782	0,203
280,30	48,500	48,537	0,076	0,090
280,30	32,400	33,869	4,534	0,683
281,60	37,900	38,655	1,992	0,740
282,70	43,700	42,900	1,830	0,850
283,20	68,000	66,648	1,988	0,080
283,40	62,300	61,677	1,000	0,220

*Fração molar para fase vapor/gás em base seca

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE N – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + METANOL + ÁGUA ESTABELECIDOS 5 % EM MASSA DE METANOL NA FASE LÍQUIDA

Tabela N.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 5 wt% MeOH + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{MeOH}	Y _{H₂O}
274,00	34,331	0,9998177550	0,0000383999	0,0001438450
275,00	37,983	0,9998179920	0,0000391591	0,0001428490
276,00	42,049	0,9998179810	0,0000400756	0,0001419430
277,00	46,586	0,9998176810	0,0000411795	0,0001411400
278,00	51,658	0,9998170357	0,0000425082	0,0001404561
279,00	57,346	0,9998159781	0,0000441092	0,0001399127
280,00	63,742	0,9998144228	0,0000460425	0,0001395347
281,00	70,959	0,9998122631	0,0000483841	0,0001393528
282,00	79,133	0,9998093666	0,0000512295	0,0001394039
283,00	88,427	0,9998055715	0,0000546970	0,0001397315
284,00	99,040	0,9998006866	0,0000589290	0,0001403844
285,00	111,207	0,9997944993	0,0000640872	0,0001414135
286,00	125,209	0,9997867978	0,0000703380	0,0001428642
287,00	141,366	0,9997774119	0,0000778229	0,0001447651
288,00	160,028	0,9997662669	0,0000866179	0,0001471152
289,00	181,566	0,9997534311	0,0000966937	0,0001498752
290,00	206,345	0,9997391270	0,0001079029	0,0001529702
291,00	234,707	0,9997236916	0,0001200036	0,0001563048
292,00	266,961	0,9997075066	0,0001327110	0,0001597824
293,00	303,380	0,9996909322	0,0001457480	0,0001633198
294,00	344,207	0,9996742661	0,0001588793	0,0001668546
295,00	389,661	0,9996577311	0,0001719248	0,0001703442
296,00	439,949	0,9996414792	0,0001847578	0,0001737630
297,00	495,268	0,9996256045	0,0001972976	0,0001770979
298,00	555,817	0,9996101558	0,0002094997	0,0001803445
299,00	621,797	0,9995951491	0,0002213468	0,0001835042
300,00	693,420	0,9995805768	0,0002328413	0,0001865819

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela N.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 5 wt% MeOH + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{MeOH}	X _{H₂O}
274,00	34,331	0,0000000364	0,0287000000	0,9712999640
275,00	37,983	0,0000000428	0,0287000000	0,9712999570
276,00	42,049	0,0000000504	0,0287000000	0,9712999500
277,00	46,586	0,0000000592	0,0287000000	0,9712999410
278,00	51,658	0,0000000695	0,0287000000	0,9712999305
279,00	57,346	0,0000000815	0,0287000000	0,9712999185
280,00	63,742	0,0000000954	0,0287000000	0,9712999046
281,00	70,959	0,0000001115	0,0287000000	0,9712998885
282,00	79,133	0,0000001301	0,0287000000	0,9712998699
283,00	88,427	0,0000001516	0,0287000000	0,9712998484
284,00	99,040	0,0000001764	0,0287000000	0,9712998236
285,00	111,207	0,0000002049	0,0287000000	0,9712997951
286,00	125,209	0,0000002376	0,0287000000	0,9712997624
287,00	141,366	0,0000002750	0,0287000000	0,9712997250
288,00	160,028	0,0000003175	0,0287000000	0,9712996825
289,00	181,566	0,0000003659	0,0287000000	0,9712996341
290,00	206,345	0,0000004206	0,0287000000	0,9712995794
291,00	234,707	0,0000004823	0,0287000000	0,9712995177
292,00	266,961	0,0000005516	0,0287000000	0,9712994484
293,00	303,380	0,0000006291	0,0287000000	0,9712993709
294,00	344,207	0,0000007155	0,0287000000	0,9712992845
295,00	389,661	0,0000008115	0,0287000000	0,9712991885
296,00	439,949	0,0000009177	0,0287000000	0,9712990823
297,00	495,268	0,0000010349	0,0287000000	0,9712989651
298,00	555,817	0,0000011636	0,0287000000	0,9712988364
299,00	621,797	0,0000013045	0,0287000000	0,9712986955
300,00	693,420	0,0000014583	0,0287000000	0,9712985417

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela N.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 5 wt% MeOH + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{MeOH}}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{MeOH} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
274,00	Vapor	0,9232	0,6775	0,8723	31,6906	0,0009	0,0043
	Líquido	2,5393x10 ⁷	0,0009	0,0001	31,6906	0,0009	0,0043
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0043
275,00	Vapor	0,9167	0,6524	0,8608	34,8117	0,0010	0,0047
	Líquido	2,1397x10 ⁷	0,0009	0,0001	34,8117	0,0010	0,0047
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0047
276,00	Vapor	0,9095	0,6258	0,8481	38,2383	0,0011	0,0051
	Líquido	1,8041x10 ⁷	0,0009	0,0001	38,2383	0,0011	0,0051
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0051
277,00	Vapor	0,9018	0,5976	0,8343	42,0033	0,0011	0,0055
	Líquido	1,5221x10 ⁷	0,0009	0,0001	42,0033	0,0011	0,0055
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0055
278,00	Vapor	0,8934	0,5678	0,8193	46,1442	0,0012	0,0059
	Líquido	1,2848x10 ⁷	0,0008	0,0001	46,1442	0,0012	0,0059
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0059
279,00	Vapor	0,8844	0,5364	0,8028	50,7043	0,0014	0,0064
	Líquido	1,0850x10 ⁷	0,0008	0,0001	50,7043	0,0014	0,0064
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0064
280,00	Vapor	0,8745	0,5035	0,7847	55,7335	0,0015	0,0070
	Líquido	9,1674x10 ⁶	0,0008	0,0001	55,7335	0,0015	0,0070
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0070
281,00	Vapor	0,8639	0,4693	0,7650	61,2904	0,0016	0,0076
	Líquido	7,7480x10 ⁶	0,0008	0,0001	61,2904	0,0016	0,0076
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0076
282,00	Vapor	0,8525	0,4340	0,7434	67,4443	0,0018	0,0082
	Líquido	6,5505x10 ⁶	0,0008	0,0001	67,4443	0,0018	0,0082
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0082
283,00	Vapor	0,8402	0,3978	0,7199	74,2777	0,0019	0,0089
	Líquido	5,5398x10 ⁶	0,0008	0,0001	74,2777	0,0019	0,0089
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0089
284,00	Vapor	0,8270	0,3614	0,6944	81,8908	0,0021	0,0097
	Líquido	4,6868x10 ⁶	0,0007	0,0001	81,8908	0,0021	0,0097
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0097
285,00	Vapor	0,8131	0,3252	0,6670	90,4053	0,0023	0,0105
	Líquido	3,9671x10 ⁶	0,0007	0,0001	90,4053	0,0023	0,0105
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0105
286,00	Vapor	0,7986	0,2902	0,6378	99,9714	0,0026	0,0114
	Líquido	3,3604x10 ⁶	0,0007	0,0001	99,9714	0,0026	0,0114
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0114
287,00	Vapor	0,7838	0,2571	0,6072	110,7743	0,0028	0,0124
	Líquido	2,8498x10 ⁶	0,0007	0,0001	110,7743	0,0028	0,0124
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0124
288,00	Vapor	0,7691	0,2269	0,5760	123,0429	0,0031	0,0136

(Conclusão) Tabela N.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 5 wt% MeOH + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{MeOH}}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{MeOH} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
289,00	Líquido	2,4214x10 ⁶	0,0007	0,0001	123,0429	0,0031	0,0136
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0136
	Vapor	0,7551	0,2003	0,5450	137,0587	0,0035	0,0148
290,00	Líquido	2,0631x10 ⁶	0,0007	0,0001	137,0587	0,0035	0,0148
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0148
	Vapor	0,7425	0,1776	0,5151	153,1660	0,0040	0,0163
291,00	Líquido	1,7648x10 ⁶	0,0007	0,0001	153,1660	0,0040	0,0163
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0163
	Vapor	0,7321	0,1590	0,4872	171,7846	0,0045	0,0179
292,00	Líquido	1,5175x10 ⁶	0,0007	0,0001	171,7846	0,0045	0,0179
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0179
	Vapor	0,7248	0,1442	0,4621	193,4247	0,0051	0,0197
293,00	Líquido	1,3136x10 ⁶	0,0007	0,0001	193,4247	0,0051	0,0197
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0197
	Vapor	0,7211	0,1329	0,4402	218,7090	0,0059	0,0218
294,00	Líquido	1,1459x10 ⁶	0,0007	0,0001	218,7090	0,0059	0,0218
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0218
	Vapor	0,7219	0,1246	0,4217	248,4008	0,0068	0,0242
295,00	Líquido	1,0086x10 ⁶	0,0007	0,0001	248,4008	0,0068	0,0242
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0242
	Vapor	0,7277	0,1189	0,4067	283,4416	0,0080	0,0270
296,00	Líquido	8,9638x10 ⁵	0,0007	0,0001	283,4416	0,0080	0,0270
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0270
	Vapor	0,7390	0,1157	0,3950	325,0002	0,0094	0,0302
297,00	Líquido	8,0495x10 ⁵	0,0007	0,0001	325,0002	0,0094	0,0302
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0302
	Vapor	0,7565	0,1146	0,3868	374,5374	0,0112	0,0339
298,00	Líquido	7,3075x10 ⁵	0,0008	0,0001	374,5374	0,0112	0,0339
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0339
	Vapor	0,7809	0,1157	0,3817	433,8903	0,0135	0,0383
299,00	Líquido	6,7088x10 ⁵	0,0008	0,0001	433,8903	0,0135	0,0383
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0383
	Vapor	0,8131	0,1189	0,3799	505,3845	0,0164	0,0433
300,00	Líquido	6,2304x10 ⁵	0,0009	0,0001	505,3845	0,0164	0,0433
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0433
	Vapor	0,8541	0,1244	0,3813	591,9831	0,0201	0,0493
300,00	Líquido	5,8540x10 ⁵	0,0010	0,0001	591,9831	0,0201	0,0493
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0493

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela N.4 – Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 5 wt% MeOH + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$
274,00	34,331	0,65072	0,98565
275,00	37,983	0,66626	0,98636
276,00	42,049	0,68148	0,98703
277,00	46,586	0,69636	0,98768
278,00	51,658	0,71090	0,98830
279,00	57,346	0,72509	0,98889
280,00	63,742	0,73893	0,98946
281,00	70,959	0,75244	0,99001
282,00	79,133	0,76560	0,99053
283,00	88,427	0,77845	0,99105
284,00	99,040	0,79098	0,99154
285,00	111,207	0,80323	0,99202
286,00	125,209	0,81519	0,99249
287,00	141,366	0,82690	0,99294
288,00	160,028	0,83836	0,99339
289,00	181,566	0,84958	0,99383
290,00	206,345	0,86056	0,99426
291,00	234,707	0,87128	0,99468
292,00	266,961	0,88172	0,99509
293,00	303,380	0,89183	0,99548
294,00	344,207	0,90159	0,99587
295,00	389,661	0,91094	0,99624
296,00	439,949	0,91986	0,99660
297,00	495,268	0,92829	0,99693
298,00	555,817	0,93622	0,99725
299,00	621,797	0,94363	0,99755
300,00	693,420	0,95049	0,99783

Fonte: Próprio Autor (2019)

APÊNDICE O – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA O SISTEMA METANO + METANOL + ÁGUA ESTABELECIDOS 10 % EM MASSA DE METANOL NA FASE LÍQUIDA

Tabela O.1 – Temperatura, pressão e frações molares da fase vapor/gás no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 10 wt% MeOH + H₂O

T (K)	P (bar)	Y _{CH₄}	Y _{MeOH}	Y _{H₂O}
274,00	43,308	0,9998132600	0,0000710213	0,0001157180
275,00	48,016	0,9998114880	0,0000732364	0,0001152760
276,00	53,291	0,9998091640	0,0000758989	0,0001149370
277,00	59,219	0,9998061700	0,0000791082	0,0001147220
278,00	65,902	0,9998023540	0,0000829909	0,0001146550
279,00	73,464	0,9997975250	0,0000877084	0,0001147660
280,00	82,055	0,9997914440	0,0000934646	0,0001150920
281,00	91,858	0,9997838140	0,0001005120	0,0001156740
282,00	103,093	0,9997742910	0,0001091510	0,0001165590
283,00	116,024	0,9997624940	0,0001197130	0,0001177930
284,00	130,959	0,9997480670	0,0001325190	0,0001194140
285,00	148,245	0,9997307560	0,0001478070	0,0001214370
286,00	168,255	0,9997105164	0,0001656378	0,0001238458
287,00	191,367	0,9996875732	0,0001858387	0,0001265882
288,00	217,942	0,9996624023	0,0002080134	0,0001295843
289,00	248,306	0,9996356265	0,0002316278	0,0001327457
290,00	282,745	0,9996078867	0,0002561223	0,0001359910
291,00	321,511	0,9995797454	0,0002809981	0,0001392565
292,00	364,825	0,9995516428	0,0003058596	0,0001424975
293,00	412,890	0,9995238933	0,0003304207	0,0001456860
294,00	465,900	0,9994967015	0,0003544918	0,0001488068
295,00	524,043	0,9994701857	0,0003779610	0,0001518534
296,00	587,511	0,9994443993	0,0004007752	0,0001548255
297,00	656,502	0,9994193491	0,0004229241	0,0001577267
298,00	731,222	0,9993950090	0,0004444282	0,0001605628
299,00	811,892	0,9993713302	0,0004653288	0,0001633410
300,00	898,745	0,9993482491	0,0004856816	0,0001660693

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela O.2 – Temperatura, pressão e frações molares da fase líquida no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 10 wt% MeOH + H₂O

T (K)	P (bar)	X _{CH₄}	X _{MeOH}	X _{H₂O}
274,00	43,308	0,0000000892	0,0588000000	0,9411999110
275,00	48,016	0,0000001046	0,0588000000	0,9411998950
276,00	53,291	0,0000001224	0,0588000000	0,9411998780
277,00	59,219	0,0000001431	0,0588000000	0,9411998570
278,00	65,902	0,0000001671	0,0588000000	0,9411998330
279,00	73,464	0,0000001948	0,0588000000	0,9411998050
280,00	82,055	0,0000002268	0,0588000000	0,9411997730
281,00	91,858	0,0000002636	0,0588000000	0,9411997360
282,00	103,093	0,0000003059	0,0588000000	0,9411996940
283,00	116,024	0,0000003544	0,0588000000	0,9411996460
284,00	130,959	0,0000004098	0,0588000000	0,9411995900
285,00	148,245	0,0000004729	0,0588000000	0,9411995270
286,00	168,255	0,0000005445	0,0588000000	0,9411994555
287,00	191,367	0,0000006256	0,0588000000	0,9411993744
288,00	217,942	0,0000007169	0,0588000000	0,9411992831
289,00	248,306	0,0000008193	0,0588000000	0,9411991807
290,00	282,745	0,0000009339	0,0588000000	0,9411990661
291,00	321,511	0,0000010616	0,0588000000	0,9411989384
292,00	364,825	0,0000012033	0,0588000000	0,9411987967
293,00	412,890	0,0000013601	0,0588000000	0,9411986399
294,00	465,900	0,0000015328	0,0588000000	0,9411984672
295,00	524,043	0,0000017224	0,0588000000	0,9411982776
296,00	587,511	0,0000019299	0,0588000000	0,9411980701
297,00	656,502	0,0000021561	0,0588000000	0,9411978439
298,00	731,222	0,0000024019	0,0588000000	0,9411975981
299,00	811,892	0,0000026681	0,0588000000	0,9411973319
300,00	898,745	0,0000029555	0,0588000000	0,9411970445

Fonte: Próprio Autor (2019)

(Continua) Tabela O.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 10 wt% MeOH + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{MeOH}}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{MeOH} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
274,00	Vapor	0,9045	0,6095	0,8405	39,1663	0,0019	0,0042
	Líquido	1,0137x10 ⁷	0,0007	0,0001	39,1663	0,0019	0,0042
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0042
275,00	Vapor	0,8963	0,5801	0,8259	43,0303	0,0020	0,0046
	Líquido	8,5694x10 ⁶	0,0007	0,0001	43,0303	0,0020	0,0046
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0046
276,00	Vapor	0,8874	0,5492	0,8100	47,2834	0,0022	0,0050
	Líquido	7,2473x10 ⁶	0,0007	0,0001	47,2834	0,0022	0,0050
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0050
277,00	Vapor	0,8778	0,5167	0,7925	51,9710	0,0024	0,0054
	Líquido	6,1314x10 ⁶	0,0007	0,0001	51,9710	0,0024	0,0054
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0054
278,00	Vapor	0,8673	0,4827	0,7734	57,1463	0,0026	0,0058
	Líquido	5,1891x10 ⁶	0,0007	0,0001	57,1463	0,0026	0,0058
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0058
279,00	Vapor	0,8560	0,4474	0,7524	62,8717	0,0029	0,0063
	Líquido	4,3927x10 ⁶	0,0007	0,0001	62,8717	0,0029	0,0063
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0063
280,00	Vapor	0,8438	0,4111	0,7295	69,2216	0,0032	0,0069
	Líquido	3,7194x10 ⁶	0,0007	0,0001	69,2216	0,0032	0,0069
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0069
281,00	Vapor	0,8307	0,3742	0,7045	76,2856	0,0035	0,0075
	Líquido	3,1501x10 ⁶	0,0006	0,0001	76,2856	0,0035	0,0075
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0075
282,00	Vapor	0,8167	0,3373	0,6774	84,1724	0,0038	0,0081
	Líquido	2,6687x10 ⁶	0,0006	0,0001	84,1724	0,0038	0,0081
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0081
283,00	Vapor	0,8019	0,3010	0,6484	93,0158	0,0042	0,0089
	Líquido	2,2620x10 ⁶	0,0006	0,0001	93,0158	0,0042	0,0089
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0089
284,00	Vapor	0,7866	0,2664	0,6176	102,9812	0,0046	0,0097
	Líquido	1,9188x10 ⁶	0,0006	0,0001	102,9812	0,0046	0,0097
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0097
285,00	Vapor	0,7711	0,2343	0,5858	114,2734	0,0051	0,0105
	Líquido	1,6300x10 ⁶	0,0006	0,0001	114,2734	0,0051	0,0105
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0105
286,00	Vapor	0,7559	0,2056	0,5537	127,1456	0,0057	0,0115
	Líquido	1,3877x10 ⁶	0,0006	0,0001	127,1456	0,0057	0,0115
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0115
287,00	Vapor	0,7418	0,1809	0,5223	141,9083	0,0064	0,0127
	Líquido	1,1854x10 ⁶	0,0006	0,0001	141,9083	0,0064	0,0127
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0127
288,00	Vapor	0,7295	0,1604	0,4926	158,9408	0,0073	0,0139

(Conclusão) Tabela O.3 – Fugacidades e coeficientes de fugacidade para vapor, líquido e hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 10 wt% MeOH + H₂O

T (K)	Condição	$\hat{\Phi}_{\text{CH}_4}$	$\hat{\Phi}_{\text{MeOH}}$	$\hat{\Phi}_{\text{H}_2\text{O}}$	\hat{f}_{CH_4} (bar)	\hat{f}_{MeOH} (bar)	$\hat{f}_{\text{H}_2\text{O}}$ (bar)
289,00	Líquido	1,0173x10 ⁶	0,0006	0,0001	158,9408	0,0073	0,0139
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0139
	Vapor	0,7200	0,1439	0,4656	178,7041	0,0083	0,0153
290,00	Líquido	8,7838x10 ⁵	0,0006	0,0001	178,7041	0,0083	0,0153
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0153
	Vapor	0,7139	0,1311	0,4416	201,7593	0,0095	0,0170
291,00	Líquido	7,6404x10 ⁵	0,0006	0,0001	201,7593	0,0095	0,0170
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0170
	Vapor	0,7119	0,1216	0,4211	228,7928	0,0110	0,0189
292,00	Líquido	6,7031x10 ⁵	0,0006	0,0001	228,7928	0,0110	0,0189
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0189
	Vapor	0,7148	0,1148	0,4042	260,6481	0,0128	0,0210
293,00	Líquido	5,9372x10 ⁵	0,0006	0,0001	260,6481	0,0128	0,0210
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0210
	Vapor	0,7230	0,1105	0,3908	298,3698	0,0151	0,0235
294,00	Líquido	5,3132x10 ⁵	0,0006	0,0001	298,3698	0,0151	0,0235
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0235
	Vapor	0,7371	0,1085	0,3808	343,2594	0,0179	0,0264
295,00	Líquido	4,8067x10 ⁵	0,0007	0,0001	343,2594	0,0179	0,0264
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0264
	Vapor	0,7579	0,1085	0,3741	396,9493	0,0215	0,0298
296,00	Líquido	4,3978x10 ⁵	0,0007	0,0001	396,9493	0,0215	0,0298
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0298
	Vapor	0,7860	0,1106	0,3707	461,5000	0,0260	0,0337
297,00	Líquido	4,0703x10 ⁵	0,0008	0,0001	461,5000	0,0260	0,0337
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0337
	Vapor	0,8223	0,1147	0,3704	539,5289	0,0319	0,0384
298,00	Líquido	3,8116x10 ⁵	0,0008	0,0001	539,5289	0,0319	0,0384
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0384
	Vapor	0,8681	0,1212	0,3733	634,3823	0,0394	0,0438
299,00	Líquido	3,6120x10 ⁵	0,0009	0,0001	634,3823	0,0394	0,0438
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0438
	Vapor	0,9248	0,1303	0,3794	750,3675	0,0492	0,0503
300,00	Líquido	3,4639x10 ⁵	0,0010	0,0001	750,3675	0,0492	0,0503
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0503
	Vapor	0,9943	0,1425	0,3890	893,0663	0,0622	0,0581
300,00	Líquido	3,3621x10 ⁵	0,0012	0,0001	893,0663	0,0622	0,0581
	Hidrato	-	-	-	-	-	0,0581

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela O.4 – Frações de ocupação do metano nas estruturas pequenas e grandes do hidrato no equilíbrio termodinâmico para o sistema CH₄ + 10 wt% MeOH + H₂O

T (K)	P (bar)	$\theta_{\text{CH}_4}^s$	$\theta_{\text{CH}_4}^l$
274,00	43,308	0,69720	0,98836
275,00	48,016	0,71162	0,98893
276,00	53,291	0,72570	0,98949
277,00	59,219	0,73942	0,99002
278,00	65,902	0,75280	0,99053
279,00	73,464	0,76583	0,99102
280,00	82,055	0,77854	0,99149
281,00	91,858	0,79092	0,99196
282,00	103,093	0,80301	0,99240
283,00	116,024	0,81482	0,99284
284,00	130,959	0,82636	0,99326
285,00	148,245	0,83765	0,99368
286,00	168,255	0,84871	0,99408
287,00	191,367	0,85954	0,99448
288,00	217,942	0,87013	0,99488
289,00	248,306	0,88045	0,99526
290,00	282,745	0,89047	0,99563
291,00	321,511	0,90015	0,99600
292,00	364,825	0,90946	0,99635
293,00	412,890	0,91836	0,99669
294,00	465,900	0,92679	0,99701
295,00	524,043	0,93475	0,99731
296,00	587,511	0,94219	0,99760
297,00	656,502	0,94910	0,99787
298,00	731,222	0,95548	0,99812
299,00	811,892	0,96132	0,99835
300,00	898,745	0,96662	0,99856

Fonte: Próprio Autor (2019)

**APÊNDICE P – COMPARATIVOS ENTRE OS RESULTADOS CALCULADOS
PARA O EQUILÍBRIO DE FASES PELO CRITÉRIO DA ISOFUGACIDADE PARA
O SISTEMA METANO + METANOL + ÁGUA E DADOS EXPERIMENTAIS**

Tabela P.1 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Haghghi et al. (2009) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + MeOH + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	x _{MeOH} *
274,21	43,780	44,253	1,081	0,100
278,75	70,190	71,483	1,842	0,100
282,72	109,630	112,215	2,358	0,100
284,25	130,790	135,046	3,254	0,100
287,05	193,050	192,611	0,227	0,100

*Fração mássica para fase líquida
Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela P.2 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Javanmardi et al. (2012) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + MeOH + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	x _{MeOH} *
273,90	34,800	35,534	2,108	0,060
275,70	41,000	42,666	4,064	0,060
277,00	47,000	48,767	3,760	0,060
277,70	50,000	52,442	4,884	0,060
279,50	59,400	63,384	6,708	0,060
273,50	39,900	41,144	3,117	0,100
275,50	49,000	50,578	3,220	0,100
276,40	54,200	55,579	2,544	0,100
277,10	58,100	59,852	3,015	0,100
277,70	62,300	63,811	2,425	0,100
278,10	65,400	66,616	1,860	0,100

*Fração mássica para fase líquida
Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela P.3 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Lee, Go e Seo (2019) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + MeOH + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	x _{MeOH} *
273,40	32,200	32,635	1,351	0,030
278,40	53,400	54,408	1,887	0,030
280,20	66,600	65,804	1,195	0,030
281,70	78,900	77,405	1,895	0,030
283,30	93,500	92,497	1,072	0,030

*Fração mássica para fase líquida
Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela P.4 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Lee, Go e Seo (2019) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + MeOH + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	x _{MeOH} *
272,00	27,600	28,829	4,453	0,042
273,80	33,300	32,509	2,374	0,042
275,30	38,700	37,820	2,273	0,042
276,50	43,400	42,727	1,550	0,042
277,40	47,500	46,854	1,359	0,042
278,60	53,500	53,046	0,849	0,042
280,10	63,100	62,092	1,597	0,042
281,70	73,900	73,714	0,252	0,042
283,20	87,600	86,947	0,746	0,042
283,80	93,800	93,009	0,844	0,042
285,10	107,900	107,957	0,052	0,042
272,80	39,500	38,297	3,044	0,100
276,10	55,200	53,853	2,440	0,100
279,70	78,500	79,359	1,095	0,100
281,40	97,800	96,166	1,670	0,100

*Fração molar para fase líquida

Fonte: Próprio Autor (2019)

Tabela P.5 – Pressões de equilíbrio experimentais reportadas por Ng e Robinson (1985) e calculadas com respectivos erros relativos percentuais para o sistema CH₄ + MeOH + H₂O

T (K)	P _{exp} (bar)	P _{calc} (bar)	DRMP %	x _{MeOH} *
275,87	56,300	52,571	6,624	0,100
280,31	90,700	84,955	6,334	0,100
283,67	133,200	125,788	5,892	0,100
286,40	188,200	177,107	6,264	0,100

*Fração mássica para fase líquida

Fonte: Próprio Autor (2019)

ANEXO A – Propriedades Críticas das Espécies Puras

Tabela AN.1 – Fator acêntrico das espécies puras

Componente	Valor	Referência
Metano	0,008	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Etano	0,098	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Propano	0,152	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
i-butano	0,186	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Dióxido de Carbono	0,225	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Água	0,343	Perry, Green e Maloney (1999)
Metanol	0,565	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)

Tabela AN.2 – Pressão crítica das espécies puras

Componente	Valor	Referência
Metano	46,00	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Etano	48,80	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Propano	42,50	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
i-butano	36,40	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Dióxido de Carbono	73,74	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Água	221,20	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
Metanol	80,97	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)

Tabela AN.3 – Temperatura crítica das espécies puras

Componente	Valor	Referência
Metano	190,56	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Etano	305,40	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
Propano	369,80	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
i-butano	407,85	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Dióxido de Carbono	304,12	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Água	647,30	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
Metanol	512,64	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)

Tabela AN.4 – Fator de compressibilidade crítico das espécies puras

Componente	Valor	Referência
Metano	0,288	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Etano	0,285	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
Propano	0,281	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
i-butano	0,278	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Dióxido de Carbono	0,274	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)
Água	0,235	Reid, Prausnitz e Poling (1987)
Metanol	0,224	Poling, Prausnitz e O'Connell (2001)

ANEXO B – Parâmetros de Interação Binária

Tabela AN.5 – Parâmetros de interação binária para o modelo SRK

Componente	Metano	Etano	Propano	i-butano	Água	Metanol *	Dióxido de Carbono
Metano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4500	0,2538	0,1200
Etano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4500	0,0137	0,1200
Propano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5300	0,0278	0,1200
i-butano	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5200	0,1233	0,1200
Água	0,4500	0,4500	0,5300	0,5200	0,0000	-0,1200 * ²	0,1500
Metanol *	0,2538	0,0137	0,0278	0,1233	-0,1200 * ²	0,0000	0,0510
Dióxido de Carbono	0,1200	0,1200	0,1200	0,1200	0,1500	0,0510	0,0000

* Parâmetros do metanol foram retirados de Avlonitis (1992)

*² Valor ajustado

Fonte: Demais valores de Avlonitis, Danesh e Todd (1994)

ANEXO C – Número de Cavidades por Molécula de ÁguaTabela AN.6 – Valores dos parâmetros ϑ_m para cada tipo de cavidade e estrutura

Cavidade	Estrutura	
	I	II
Pequena	2/46	16/136
Grande	6/46	8/136

Fonte: Adaptado de Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)

ANEXO D – Parâmetros para Cálculo da Constante de Langmuir

Tabela AN.7 – Parâmetros A e B para Cálculo da Constante de Langmuir para a região abaixo do ponto Q1

Componente	Estrutura	Cavidade Pequena		Cavidade Grande		Referência
		A (K/bar)	B x 10 ⁻³ (K)	A (K/bar)	B x 10 ⁻³ (K)	
Metano	I	4,7920 x 10 ⁻²	1,5940	1,2440 x 10 ⁻²	2,9520	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Metano	II	2,3170 x 10 ⁻³	2,7770	1,0760	1,3230	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Etano	I	0	0	7,4000 x 10 ⁻³ *	3,6316	Parrish e Prausnitz (1972)
Etano	II	0	0	4,0818 x 10 ⁻²	3,0384	Parrish e Prausnitz (1972)
Propano	I	0	0	0	0	Parrish e Prausnitz (1972)
Propano	II	0	0	5,0000 x 10 ⁻³ *	4,6534 *	Parrish e Prausnitz (1972)
i-butano	I	0	0	0	0	Parrish e Prausnitz (1972)
i-butano	II	0	0	2,0000 x 10 ⁻⁴ *	5,6313 *	Parrish e Prausnitz (1972)
Dióxido de Carbono	I	4,0000 x 10 ⁻¹² *	8,1500 *	9,0000 x 10 ⁻² *	2,6250 *	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Dióxido de Carbono	II	6,0820 x 10 ⁻⁵	3,6910	1,683 x 10 ⁻¹	2,5910	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)

* Valor ajustado

Tabela AN.8 – Parâmetros A e B para Cálculo da Constante de Langmuir para a região entre os pontos Q1 e Q2

Componente	Estrutura	Cavidade Pequena		Cavidade Grande		Referência
		A (K/bar)	B x 10 ⁻³ (K)	A (K/bar)	B x 10 ⁻³ (K)	
Metano	I	4,7920 x 10 ⁻²	1,5940	1,2440 x 10 ⁻²	2,9520	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Metano	II	2,3170 x 10 ⁻³	2,7770	1,0760	1,3230	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Etano	I	0	0	7,1850 x 10 ⁻³ *	3,6316	Parrish e Prausnitz (1972)
Etano	II	0	0	4,0818 x 10 ⁻²	3,0384	Parrish e Prausnitz (1972)
Propano	I	0	0	0	0	Parrish e Prausnitz (1972)
Propano	II	0	0	5,0000 x 10 ⁻³ *	4,6534 *	Parrish e Prausnitz (1972)
i-butano	I	0	0	0	0	Parrish e Prausnitz (1972)
i-butano	II	0	0	1,5730 x 10 ⁻² *	4,4530 *	Parrish e Prausnitz (1972)
Dióxido de Carbono	I	2,1000 x 10 ⁻¹¹ *	7,4700 *	9,6000 x 10 ⁻² *	2,6170 *	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Dióxido de Carbono	II	6,0820 x 10 ⁻⁵	3,6910	1,6830 x 10 ⁻¹	2,5910	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)

* Valor ajustado

Tabela AN.9 – Parâmetros A e B para Cálculo da Constante de Langmuir para a região acima do ponto Q2

Componente	Estrutura	Cavidade Pequena		Cavidade Grande		Referência
		A (K/bar)	B x 10 ⁻³ (K)	A (K/bar)	B x 10 ⁻³ (K)	
Metano	I	4,7920 x 10 ⁻²	1,5940	1,2440 x 10 ⁻²	2,9520	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Metano	II	2,3170 x 10 ⁻³	2,7770	1,0760	1,3230	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Etano	I	0	0	6,5700 x 10 ⁻³ *	3,6316	Parrish e Prausnitz (1972)
Etano	II	0	0	4,0818 x 10 ⁻²	3,0384	Parrish e Prausnitz (1972)
Propano	I	0	0	0	0	Parrish e Prausnitz (1972)
Propano	II	0	0	6,1780 x 10 ⁻³ *	4,4061 *	Parrish e Prausnitz (1972)
i-butano	I	0	0	0	0	Parrish e Prausnitz (1972)
i-butano	II	0	0	1,5730 x 10 ⁻² *	4,4530 *	Parrish e Prausnitz (1972)
Dióxido de Carbono	I	1,7500 x 10 ⁻¹¹ *	7,4700 *	9,2000 x 10 ⁻² *	2,6170 *	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Dióxido de Carbono	II	6,0820 x 10 ⁻⁵	3,6910	1,6830 x 10 ⁻¹	2,5910	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)

* Valor ajustado

ANEXO E – Parâmetros das Propriedades de Transição de Estado da Água

Tabela AN.10 – Valores das propriedades de transição de estado da água

Propriedade	Unidade	Estrutura I	Estrutura II	Referência
$\Delta\mu_0$ (gelo)	bar.cm ³ /mol	1,26236 x 10 ⁴	8,81980 x 10 ³	Parrish e Prausnitz (1972)
$\Delta\mu_0$ (líquido)	bar.cm ³ /mol	1,26400 x 10 ⁴	8,83000 x 10 ³	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
ΔV_0 (gelo)	cm ³ /mol	3,0	3,4	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
ΔV_0 (líquido)	cm ³ /mol	4,6	5,0	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
ΔH_0 (gelo)	bar.cm ³ /mol	1,15100 x 10 ⁴	8,08000 x 10 ³	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
ΔH_0 (líquido)	bar.cm ³ /mol	-4,85800 x 10 ⁴	-5,20100 x 10 ⁴	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)
Δc_p (gelo)	bar.cm ³ /mol.K	0,0	0,0	Barkan e Sheinin (1993)
Δc_p (líquido)	bar.cm ³ /mol.K	-3,91600 x 10 ²	-3,91600 x 10 ²	Pedersen, Christensen e Shaikh (2014)

ANEXO F – Potenciais Químicos Padrão

Tabela AN.11 – Valores dos potenciais químicos padrão das espécies

Componente	$\mu_i^0 \times 10^{-6}$ (bar.cm ³ /mol)
Água	-2,2857
Metano	-0,5072
Dióxido de Carbono	-3,9436

Fonte: Adaptado de Atkins e Paula (2006)