



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
DIRETORIA DE PATENTES, PROGRAMAS DE COMPUTADOR E TOPOGRAFIAS DE CIRCUITOS INTEGRADOS

Certificado de Registro de Programa de Computador

Processo Nº: **BR512021001440-5**

O Instituto Nacional da Propriedade Industrial expede o presente certificado de registro de programa de computador, válido por 50 anos a partir de 1º de janeiro subsequente à data de 31/03/2019, em conformidade com o §2º, art. 2º da Lei 9.609, de 19 de Fevereiro de 1998.

Título: HFm-IPRJ: Código Computacional para Simulação da Fase de Crescimento na Formação de Hidratos de Gás baseado em Modelo Difusivo de Vlasov

Data de publicação: 31/03/2019

Titular(es): UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

Autor(es): ANTÔNIO JOSÉ DA SILVA NETO; KELLY CRISTINE DA SILVEIRA; IVAN RAMOS FERREIRA FILHO; YURI TOLÊDO DE BARROS; MATHEUS RIBEIRO BARREIRA

Linguagem: OUTROS

Campo de aplicação: FQ-14; IF-01; IN-02; IN-03

Tipo de programa: FA-04; SM-01; TC-01

Algoritmo hash: SHA-512

Resumo digital hash:

64c3e3794553343903164fc27b1e0e1c705077e9fbc140fa4bbb06c208b51248a7017e47d4b4e707ce33ce4d56e57a5fad
ad647a66f5899265c6740e817f34bd

Expedido em: 06/07/2021

Aprovado por:

Joelson Gomes Pequeno

Chefe Substituto da DIPTO - PORTARIA/INPI/DIRPA Nº 02, DE 10 DE FEVEREIRO DE 2021



Descrição do Programa



HFm-IPRJ: Código Computacional para Simulação da Fase de Crescimento na Formação de Hidratos de Gás baseado no Modelo Difusivo de Vlasov

Autores

Ivan Ramos Ferreira Filho
Kelly Cristine da Silveira
Matheus Ribeiro Barreira
Yuri Tolêdo de Barros
Antônio José da Silva Neto

Laboratório de Ensaios Mecânicos e Metrologia (LEMec)
Instituto Politécnico da UERJ (IPRJ/UERJ)

Maio de 2021

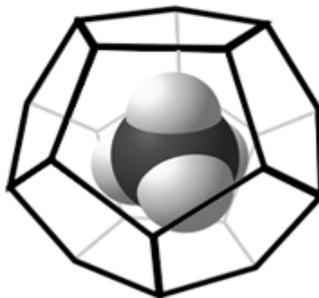
RESUMO

Os hidratos de gás vêm crescendo em relevância nas últimas décadas devido à possibilidade de aplicação em diversas áreas de tecnologia, com destaque para a dessalinização e purificação de água. A partir do modelo matemático publicado por Vlasov, em 2016, para a formação de hidratos de metano, o código computacional aqui apresentado é o resultado de um projeto que tem como objetivo simular a formação de diferentes composições de hidratos de gás, em quaisquer condições termodinâmicas, exibindo a vantagem de reduzir a quantidade de experimentos necessários para a avaliação do seu comportamento de formação. Os resultados apresentados mostram-se coerentes frente à literatura, apresentando um significativo avanço no desenvolvimento de um programa computacional que permita o estudo de diferentes composições de hidratos de gás, com destaque para hidratos de metano e hidratos de ciclopentano.

1. INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são cristais não-estequiométricos, da família dos clatratos, formados por moléculas de água interligadas por meio de ligações de hidrogênio na presença de pequenos compostos apolares (CARROLL, 2009; SLOAN E KOH, 2007). Macroscopicamente, possuem alta semelhança ao gelo, porém, em nível molecular, pode-se observar que as moléculas de água formam uma espécie de cápsula, que aprisiona a molécula de gás presente no sistema. Os hidratos são constituídos por aglomerações de cápsulas, ou cavidades e se formam em condições de temperaturas baixas e pressões altas. A Figura 1 representa uma destas cápsulas.

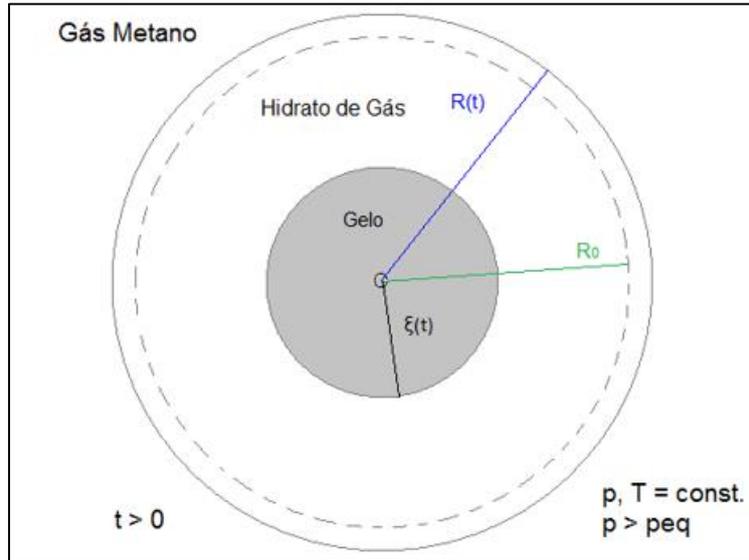
Figura 1 – Representação da cápsula de Hidrato de Gás de formato mais simples



Fonte: Adaptado de BUFFET, 2000.

Em um dos métodos de reprodução de hidratos de gás em laboratório, pó de gelo esférico é inserido em um ambiente rico em um gás propenso a ser aprisionado no interior das cápsulas de hidrato, com o ambiente em condição de temperatura e pressão que permitam a formação destes compostos (MAEDA, et al. 2016; DA SILVEIRA, et al. 2017). A Figura 2 representa o comportamento de uma esfera de pó de gelo durante o processo de formação de um hidrato de gás metano, representando a geometria do problema em questão.

Figura 2 – Representação de uma esfera de pó de gelo durante o processo de formação de hidrato de gás metano



Fonte: Adaptado de VLASOV, 2016.

Aprisionando moléculas de gás metano, que se encontravam livres no ambiente, uma camada de hidrato se forma na superfície da esfera, encobrindo-a. Após preencher a superfície da esfera, essa camada de hidrato cresce, recebendo moléculas de água da esfera de gelo, que reduz em tamanho, à medida que a camada cresce, ocupando seu espaço. No fim do processo, espera-se que a esfera de gelo seja totalmente consumida e substituída por uma esfera de hidrato completa, com raio maior do que o raio inicial da esfera de gelo, uma vez que essa camada é naturalmente mais porosa que o gelo (VLASOV, 2016). Esse fato interfere a modelagem do problema, de modo que a taxa de difusão através dos poros não é a mesma da taxa de difusão entre moléculas. Assim, apresenta-se a difusividade efetiva (D_{eff}), que é a soma das taxas de difusão intermolecular com a taxa de difusão através dos poros.

Deste modo, a equação de difusão é escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right), \quad t > 0, \quad \xi(t) < r < R(t), \quad (1)$$

onde $c(r, t)$ é a concentração molar de gás, r é a coordenada radial e t é o tempo. Desenvolvendo esta equação, Vlasov encontra a seguinte equação transcendental:

$$\begin{aligned} \frac{D_{eff}}{k\omega^n} (R_0 - \xi(t)) + \frac{1}{2\psi - 2} (R_0^2 - [R_0^3\psi - \xi^3(t)(\psi - 1)]^{2/3}) + \\ + \frac{1}{2} (R_0^2 - \xi^2(t)) - \frac{D_{eff}\delta_{form}t}{\chi(1 - \varepsilon_h)} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

onde

$$\delta_{form} = \frac{p}{ZRT} - \frac{p_{eq}}{Z_{eq}RT} \quad (3)$$

e

$$\psi = \frac{\omega M_w}{\chi M_h (1 - \varepsilon_h)} \left(1 + \frac{M_g}{n M_w} \right) \quad (4)$$

As equações (5) a (9) foram criadas para substituir os termos da equação (2) e simplificar sua manipulação:

$$A = \frac{D_{eff}}{k \omega^n} \quad (5)$$

$$B = \frac{1}{2\psi - 2} \quad (6)$$

$$C = \frac{D_{eff} \delta_{form} t}{\chi (1 - \varepsilon_h)} \quad (7)$$

$$D = R_0^3 \psi \quad (8)$$

$$E = R_0 [2A + R_0 (2B + 1)] - 2C \quad (9)$$

A equação (2) então pode ser reescrita da seguinte forma:

$$F(d) = 2B [D - d^3 (\psi - 1)]^{2/3} + d^2 + 2Ad - E = 0 \quad (10)$$

E sua derivada:

$$F'(d) = 2 \left\{ A + d - \frac{2B d^2 (\psi - 1)}{[D - d^3 (\psi - 1)]^{1/3}} \right\} \quad (11)$$

As equações (10) e (11) serão utilizadas no algoritmo de Newton-Raphson, exibido na equação (10):

$$d_{i+1} = d_i - \frac{F(d_i)}{F'(d_i)} \quad (12)$$

Este processo utiliza a seguinte equação como critério de parada:

$$|d_n - d_{n-1}| < tol \quad (13)$$

O d_n final será o valor do raio da esfera de gelo $\xi(t)$ em cada instante de t e será utilizado para calcular o grau de formação de hidrato $\eta(t)$ e raio externo da camada de hidrato $R(t)$ com as equações (14) e (15):

$$\eta(t) = 1 - \frac{\xi^3(t)}{R_0^3} = \frac{m'_i}{m_{i0}} \quad (14)$$

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{\omega M_w}{\chi M_h (1 - \varepsilon_h)} \left(1 + \frac{M_g}{n M_w}\right) (R_0^3 - \xi^3(t))} + \xi^3(t) \quad (15)$$

2. O PROGRAMA COMPUTACIONAL

A simulação computacional foi implementada no aplicativo *Scilab* 6.1.0 utilizando o editor de texto *SciNotes* embutido no programa para redigir o código (FERREIRA FILHO, 2021). O código elaborado foi idealizado com a capacidade de receber quaisquer valores para os parâmetros iniciais, de acordo com o objetivo de que fosse utilizado para outras simulações de hidratos de gás, com outras espécies de moléculas hóspedes. Para isso, porém, os parâmetros experimentais iniciais precisam ser conhecidos. Assim, de acordo com sua aplicação, o programa foi denominado *HFm-IPRJ* (*Hydrate Formation model-IPRJ*).

A seguir é apresentada uma descrição mais detalhada do código computacional implementado.

2.1 Entrada de dados

Os parâmetros de entrada, a serem definidos pelo usuário são dispostos entre as linhas 28 a 57 do código e são:

Condições Experimentais:

- R_0 → Raio inicial da esfera de gelo [m]
- P → Pressão Experimental [Pa]
- P_{eq} → Pressão de Equilíbrio de Fases hidrato-gás-gelo [Pa]
- T_{eq} → Temperatura de Equilíbrio de Fases hidrato-gás-gelo [K]
- Z → Fator de compressibilidade do gás hóspede nas condições experimentais
- Z_{eq} → Fator de compressibilidade do gás hóspede nas condições de equilíbrio
- R → Constante dos Gases [J/mol-K]
- T_{total} → Tempo total de Experimento [min]

Parâmetros dos Reagentes e do Hidrato

- X → Densidade molar do hidrato de gás [mol/m³]
- W → Densidade molar do gelo [mol/m³]
- M_w → Massa molar da água [g/mol]
- M_h → Massa molar do hidrato de gás [g/mol]
- M_g → Massa molar do gás [g/mol]
- n → Número de Hidratação [mols]
- eh → Porosidade do hidrato de gás

Parâmetros da Formação

- $Deff$ → Coeficiente efetivo de difusão de gás no hidrato de gás [m²/s]
- K → Taxa de formação de hidratos de gás a partir do gelo [m/mol-s]

Pontos Experimentais

- `texpmin`→ Vetor de pontos experimentais do tempo [min]. Separar cada ponto com ponto e vírgula.
- `ntexp`→ Vetor de pontos experimentais do grau de formação. Separar cada ponto com ponto e vírgula.

Parâmetros de Newton-Raphson

- `x0`→ Estimativa Inicial de Newton-Raphson [m]
- `tol`→ Tolerância para o critério de parada de Newton-Raphson.

2.2 Processo Iterativo

Nesta etapa, é realizado o cálculo e armazenamento em matrizes das medidas de raio de gelo (k_{si}), raio externo da camada de hidrato (r_t) e grau de formação de hidrato (n_t) de acordo com o tempo `ttotal` estipulado na entrada do código. O processo iterativo continua até que o critério de parada seja satisfeito, ou seja, a diferença de duas estimativas consecutivas seja menor que a tolerância `tol` determinada anteriormente.

O código desenvolvido com auxílio do software *Scilab* v.6.0.1 segue a lógica de programação descrita a seguir:

- 1º passo: receber os valores dos parâmetros de entrada dispostos na seção 2.1.
- 2º passo: calcular os valores de δ_{form} , ψ , A , B e D utilizando as Equações (3), (4), (5), (6) e (8).
- 3º passo: Iniciar as iterações com $t = 1$ e criar um vetor $\xi(t)$.
- 4º passo: definir os valores da estimativa inicial de raio de gelo d_t^0 e tolerância tol .
- 5º passo: calcular C_t e E_t utilizando as Equações (7) e (9).
- 6º passo: Fazer $i = 1$ e encontrar $F(d_t^0)$ e $F'(d_t^0)$ utilizando as Equações (10) e (11).
- 7º passo: calcular d_t^i utilizando a Equação (12) na forma $d_t^i = d_t^0 - \frac{F(d_t^0)}{F'(d_t^0)}$.
- 8º passo: encontrar $F(d_t^i)$ e $F'(d_t^i)$ utilizando as Equações (10) e (11).
- 9º passo: calcular d_t^{i+1} utilizando a Equação (12) na forma $d_t^{i+1} = d_t^i - \frac{F(d_t^i)}{F'(d_t^i)}$.
- 10º passo: Se $|d_t^{i+1} - d_t^i| > |d_t^i - d_t^{i-1}|$, o método não converge para a estimativa inicial utilizada. Voltar ao passo 4. Caso contrário, seguir para o 11º passo.
- 11º passo: Verificar se $|d_t^{i+1} - d_t^i| > tol$. Se sim, o critério de parada da Equação (13) não foi atingido e deve-se fazer $i = i + 1$ e voltar ao passo 8. Caso contrário, armazenar o valor de d_t^{i+1} e t no vetor $\xi(t)$ e seguir para o 12º passo.
- 12º passo: Calcular o valor de $\eta(t)$ utilizando a Equação (14) para cada unidade de t utilizando os pares do vetor $\xi(t)$ e armazenar o par $(t, \eta(t))$ em um novo vetor.
- 13º passo: Calcular o valor de $R(t)$ utilizando a Equação (15) para cada unidade de t utilizando os pares do vetor $\xi(t)$ e armazenar o par $(t, R(t))$ em um novo vetor.

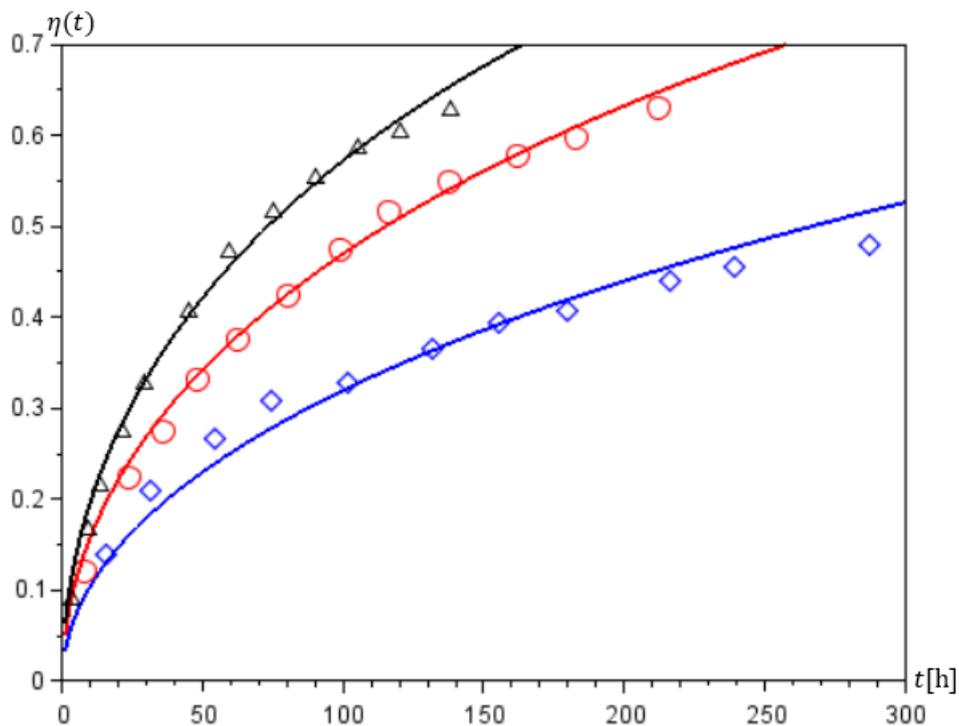
14º passo: Se $t < total$, fazer $t = t + 1$ e voltar ao 5º passo. Caso contrário, o processo iterativo finaliza.

2.3 Saída de Resultados

Após o término do processo iterativo, tem-se os pares tempo e raio da esfera de gelo ($t, \xi(t)$), tempo e grau de formação de hidrato ($t, \eta(t)$) e tempo e raio externo da camada de hidrato ($t, R(t)$) armazenados nas variáveis k_{si} , nt e rt , respectivamente, como vetores. Estas variáveis podem ser chamadas no console do *Scilab* para visualização dos resultados. Um gráfico também é plotado em uma nova janela, representando o comportamento do grau de formação em função do tempo do experimento.

A Figura 3 exibe as curvas de grau de formação de hidratos de metano em três diferentes temperaturas e a Figura 4 exibe o gráfico de grau de formação de hidrato de ciclopentano com a utilização de valores hipotéticos para os parâmetros de formação de hidrato de gás na interface k (variável κ no código), coeficiente de difusão efetivo D_{eff} (variável $Deff$ no código) e percentual de porosidade ε_h (variável eh no código).

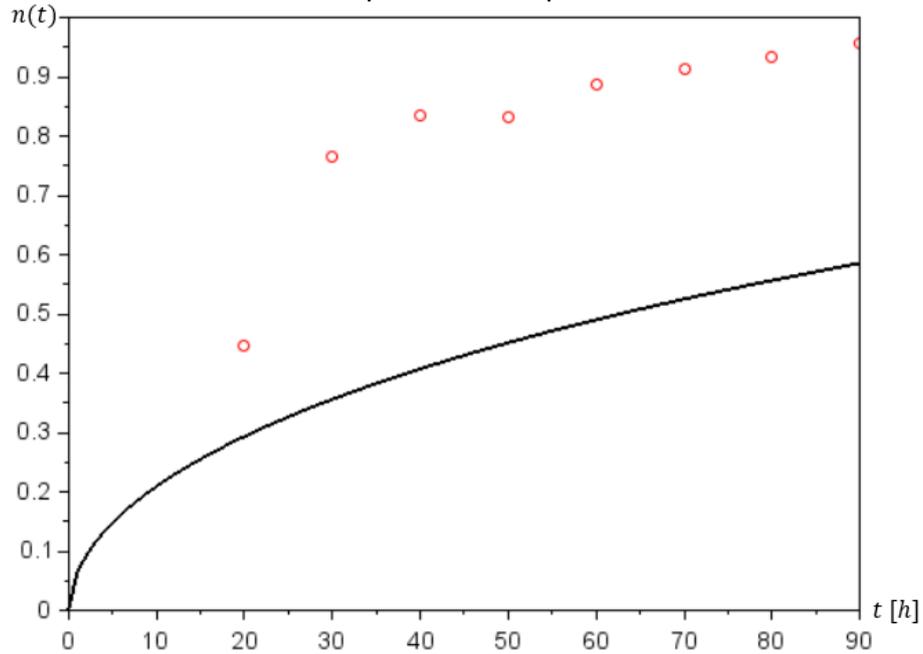
Figura 3 – Gráfico de grau de formação de hidrato de metano em função do tempo, obtido com o *HfM-IPRJ*



Legenda: O gráfico exibe as curvas de grau de formação de hidrato para as temperaturas de 245K (azul), 258K (vermelho) e 263K (preto) e seus respectivos dados experimentais.

Fonte: Os autores, 2020.

Figura 4 – Curva ilustrativa com parâmetros hipotéticos, obtida com o *HFm-IPRJ*



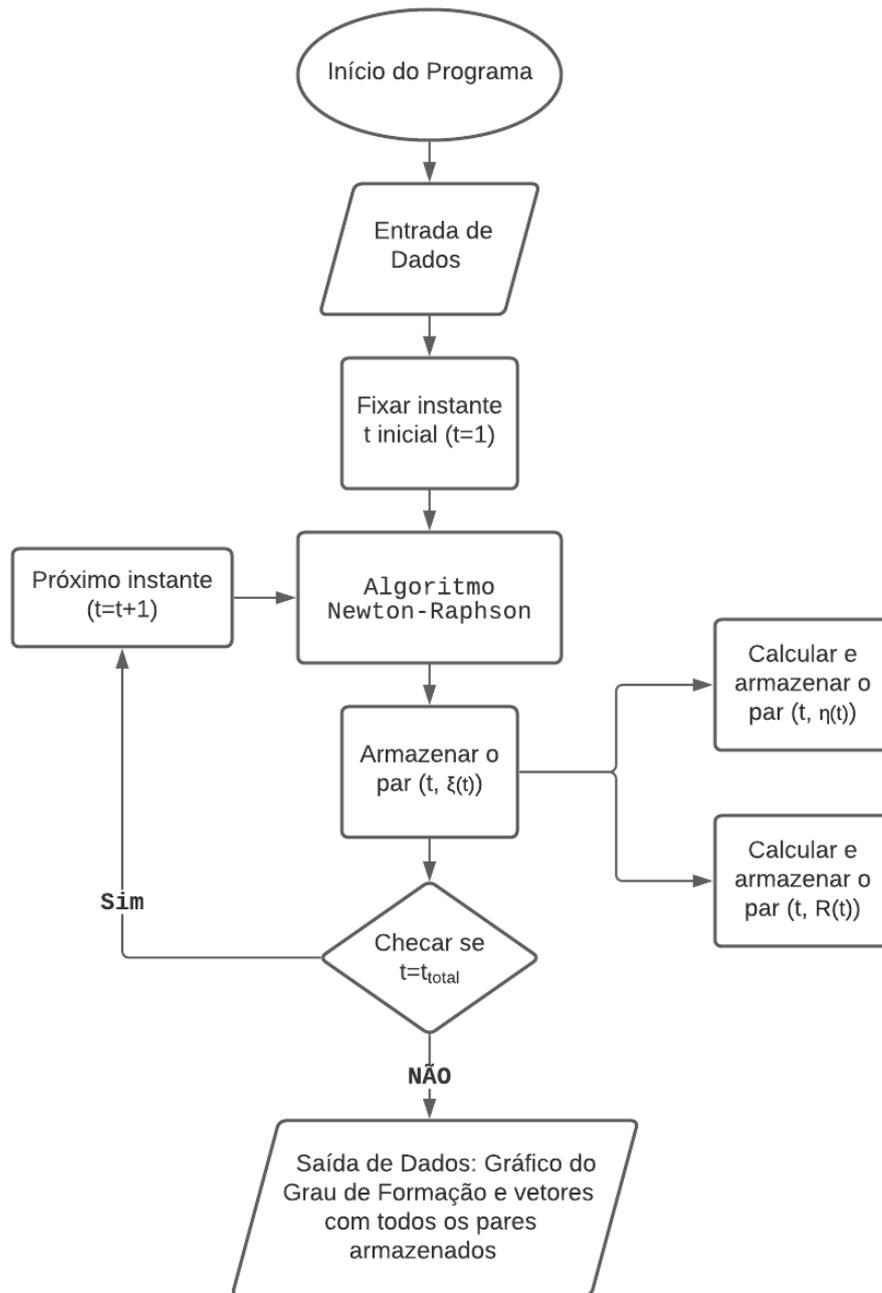
Legenda: Curva (preto) traçada utilizando parâmetros hipotéticos para taxa de formação de hidrato de gás na interface k , coeficiente de difusão efetivo D_{eff} e percentual de porosidade ε_h do hidrato de ciclopentano, em comparação com os pontos experimentais (vermelho).

Fonte: Os autores, 2020.

Caso haja necessidade de avaliar os resultados para um instante de tempo que não foi calculado durante o processo iterativo, o usuário pode chamar as seguintes funções na janela de console:

- Utilizar `raiodegelo(tseg)` para $\xi(t)$, substituindo `tseg` para o instante de tempo desejado, em segundos.
- Utilizar `graudeformacao(tseg)` para $\eta(t)$, substituindo `tseg` para o instante de tempo desejado, em segundos.
- Utilizar `raioexternodacamada(tseg)` para $R(t)$, substituindo `tseg` para o instante de tempo desejado, em segundos.

3. FLUXOGRAMA



REFERÊNCIAS

BUFFETT, B. A. *Clathrate hydrates*. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**. v. 28 (1), p. 477-507, 2000.

CARROLL, J. J. *Natural gas hydrates: a guide for engineers*. Gulf Professional, Amsterdam, 2009.

DA SILVEIRA, K. C.; SHENG, Q.; TIAN, W.; FONG, C.; MAEDA, N.; LUCAS, E. F.; WOOD, C. D. High throughput synthesis and characterization of PNIPAM-based kinetic hydrate inhibitors. **Fuel**, v. 188, p. 522–529, 2017.

FERREIRA FILHO, I. R. *Desenvolvimento de código computacional para simulação de formação de hidratos de gás com base em modelo difusivo de Vlasov*, 2021. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Mecânica) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

MAEDA, N.; FONG, C.; SHENG, Q.; DA SILVEIRA, K. C.; TIAN, W.; SEEBER, A.; GANTHER, W.; KELLAND, M. A.; MADY, M. F.; WOOD, C. D. High-Throughput Testing of Kinetic Hydrate Inhibitors. **Energy & Fuels**. ISSN 0887-0624.

SLOAN, E. D., Jr.; KOH, C. A. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, 2007.

VLASOV, V. A. *Diffusion model of gas hydrate formation from ice*. **Heat and Mass Transfer**, v. 52, n. 3, p. 531-537, 2016.