

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
ENGENHARIA QUÍMICA

ANA CAROLINA GASPAROTTO FERRARI

**ANÁLISE DO CENÁRIO DE INIBIÇÃO DOS HIDRATOS DE GÁS
NATURAL COM ÊNFASE NA MODELAGEM DE INIBIDORES
TERMODINÂMICOS**

Francisco Beltrão

2018

ANA CAROLINA GASPAROTTO FERRARI

**ANÁLISE DO CENÁRIO DE INIBIÇÃO DOS HIDRATOS DE GÁS
NATURAL COM ÊNFASE NA MODELAGEM DE INIBIDORES
TERMODINÂMICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. André Zuber

Francisco Beltrão

2018

ANA CAROLINA GASPAROTTO FERRARI

**ANÁLISE DO CENÁRIO DE INIBIÇÃO DOS HIDRATOS DE GÁS NATURAL,
COM ÊNFASE NA MODELAGEM DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – Câmpus Francisco Beltrão, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof Dr André Zuber

Prof Dr Douglas Júnior Nicolin

Profª Drª Irede Angela Lucini Dalmolin

Francisco Beltrão, 15 de Junho de 2018

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

ANÁLISE DO CENÁRIO DE INIBIÇÃO DOS HIDRATOS DE GÁS NATURAL COM ÊNFASE NA MODELAGEM DE INIBIDORES TERMODINÂMICOS.

RESUMO

Na área de exploração e produção de gás natural, existem diversos problemas enfrentados pelas companhias para extrair e transportar o gás do local de extração até suas instalações para separação. Durante os processo de extração em águas profundas e ultra profundas, o gás natural localiza-se em uma região de alta pressão e baixa temperatura, condições termodinâmicas que podem ocasionar a formação de hidratos de gás natural, também conhecidos como clatratos. Com o tempo estes hidratos vão se aglomerando em pontos das tubulações, diminuindo a vazão do gás, podendo obstruir totalmente o gasoduto e causar grandes prejuízos na indústria. A fim de evitar a formação dos clatratos, são injetados nos poços inibidores de hidratos. Eles são separados em três classes principais de acordo com seu mecanismo de inibição: inibidores termodinâmicos, cinéticos e antiaglomerantes. Para ampliar e otimizar o uso destes inibidores, diversos modelos (equações de estado) têm sido desenvolvidos para correlacionar e prever a formação dos hidratos através do estudo das propriedades termodinâmicas do gás e do ambiente. Com a aplicação desses modelos (equações de estado) é possível prever em quais condições termodinâmicas ocorrerá a formação do clatratos, assim como o cálculo da quantidade de inibidor necessária para que o equilíbrio seja deslocado o suficiente para que a operação de extração proceda sem riscos. Sendo os inibidores termodinâmicos representantes da maior e mais antiga das classes citadas, no presente trabalho realiza-se uma revisão de modelos desenvolvidos para o uso dos mesmos, juntamente com uma análise da evolução da modelagem ao longo dos anos.

Palavras-chave: Hidratos. Gás natural. Inibidores. Equação de Estado. Modelagem. Clatratos.

ANALYSIS OF THE SCENARIO OF INHIBITION OF NATURAL GAS HYDRATES WITH EMPHASIS IN THE MODELING OF THERMODYNAMIC INHIBITORS.

ABSTRACT

In the area of natural gas exploration and production, there are several problems that companies face in extracting and transporting gas from the extraction site to their separation facilities. During deep and ultra deep water extraction, natural gas is located in a region of high pressure and low temperature, these are thermodynamic conditions that can cause the formation of natural gas hydrates, also known as clathrates. Over time, these hydrates can becoming crowded in points of the pipes, reducing the flow of the gas, with capacity to totally obstruct the pipeline, being able to cause great loss to the gas industry. In order to avoid the formation of clathrates are injected inhibitor into the hydrate wells, which are separated into three main classes according to their mechanism of inhibition: thermodynamic, kinetic and anti-agglomerant. In order to amplify and optimize the use of these inhibitors. To amplify and optimize the use of these inhibitors, several models (state equations) have been developed to correlate and predict the formation of gas hydrates through the study of the thermodynamic properties of the natural gas and the environment has been developed. With the application of these models (state equations) it is possible to predict in what thermodynamic conditions the formation of clathrates will occur, as well as calculate the amount of inhibitor necessary for the equilibrium to be displaced enough for the extraction operation to proceed without risk. Since thermodynamic inhibitors represent the largest and oldest of the above-mentioned classes, a review of the models developed for the use of these thermodynamics is carried out along with an analysis of the modeling evolution over the years.

Keywords: Hydrates. Natural gas. Inhibitors. Equation of State. Modeling. Clathrates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Relatório de citação contendo as palavras chaves “ <i>gas natural hydrates inhibition</i> ”	11
Figura 1.2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação	13
Figura 2.1 - Estruturas sI, sII e H de hidratos de gás	19
Figura 2.2 - Orientação relativa das moléculas de água	20
Figura 2.3 - Cinética da formação de hidratos sob transporte	22
Figura 2.4 - Classificação da ação dos inibidores químicos	24
Figura 2.5 - Comparação entre inibidores termodinâmicos	25
Figura 2.6 - Diagrama temperatura e pressão de formação de hidrato de metano	29
Figura 2.7 - Diagrama de fases de hidratos de metano	30
Figura 2.8 - Diagrama de Consumo de gás vs Tempo de formação do hidrato	32
Figura 3.1 - Inibição de hidrato de propano por metanol	40
Figura 3.2 - Inibição de hidrato de dióxido de carbono por metanol	41
Figura 3.3 - Efeito do NaCl e CaCl ₂ no equilíbrio de fases dos hidratos de metano	44
Figura 3.4 - Taxa de consumo de gás durante a formação de hidrato de metano	45
Figura 3.5 - Condições de dissociação de hidratos de etano em soluções aquosas de eletrólito único	47
Figura 3.6 - Condições de dissociação de hidratos de etano em soluções aquosas eletrolíticas mistas	47
Figura 3.7 - Tempos de indução de formação de hidrato de metano a partir de amostras em branco e amostras contendo 10% de inibidores	55
Figura 3.8 - A eficácia dos líquidos iônicos EMIM e PEO na mudança da curva ELVH do hidrato de metano	56
Figura 3.9 - Espectro Raman de razão de intensidades entre os picos a 2912 e 2902 cm ⁻¹	59
Figura 3.10 - Comparação da curva de consumo de gás ao adicionar PVP	60
Figura 3.11 - Formação de hidrato de metano na presença de TEG	64
Figura 3.12 - Formação de hidrato de metano na presença de EG	64
Figura 3.13 - Condições de dissociação do hidrato de metano na presença de mistura de NaCl e KCl. Dados experimentais de: Dholabhai et al., 1991	66

Figura 3.14 - Condições de dissociação do hidrato de metano na presença de $MgCl_2$	67
Figura 4.1 – Linha do tempo de publicações de modelos para predição da formação de hidratos com o uso de inibidores eletrolíticos.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tabela de propriedades do gelo e de hidratos de gás natural.....	18
Tabela 2.2 – Composição do gás de hidratos de gás natural.....	21
Tabela 3.1 – Efeito de vários sinergistas na formação de hidratos gasosos com 2500 ppm de Luvicap® EG.....	61
Tabela 4.1 – Modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo glicóis e álcoois.....	75
Tabela 4.2 – Modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo sais glicóis e álcoois.....	77
Tabela 4.3 – Principais informações dos modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo glicóis e álcoois.....	85
Tabela 4.4 – Principais informações dos modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo sais, glicóis e álcoois.....	87
Tabela 4.5 – Parâmetros usados nos modelos de predição da formação de hidratos analisados.....	98

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{mj} = Parâmetro de Parrish–Prausnitz.

B_{mj} = Parâmetro de Parrish–Prausnitz.

b_i = Parâmetro de co-volume para componentes puros na EoS CTS.

C_{mj} = Constante de Langmuir.

f = Fugacidade.

H_{ij} = Parâmetro de Henry.

k_{ij} = Parâmetro de interação binária.

l_{ij} = Parâmetro de interação binária para corrigir a regra média aritmética para a energia de associação cruzada.

n_m = Número de cavidades da classe m por molécula de água

r_i = Parâmetro UNIQUAC de superfície de volume.

q_i = Parâmetro UNIQUAC de superfície.

U_{ij} = Parâmetros de interação binária UNIQUAC.

LETRAS GREGAS

α_i = Raio do núcleo Kihara da molécula de gás i .

β_I = Parâmetros ajustável para o modelo de coeficiente de atividade de Pitzer.

ε_{jw} = Parâmetro de energia Kihara.

σ_{jw} = Distância mais próxima do potencial de Kihara.

μ = Potencial químico.

Γ^* = Coeficiente de atividade iônica reduzida.

SUBSCRITO

w = Indica água.

H = Hidrato.

EH = Hidrato vazio.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	8
1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	11
1.2 JUSTIFICATIVA	14
1.3 OBJETIVO	15
1.4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	16
2 REVISÃO TEÓRICA SOBRE HIDRATOS E MÉTODOS DE INIBIÇÃO	17
2.1 CARACTERÍSTICAS, ESTRUTURAS E FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL	17
2.2 MÉTODOS DE INIBIÇÃO.....	8
2.3 EQUAÇÕES DE ESTADO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	8
2.4 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA	8
2.4.1 O modelo de van der Waals-Platteeew.....	8
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE MODELOS DE FORMAÇÃO DE CLATRATOS	8
3.1 A INFLUÊNCIA DO ALCÓOIS E DOS GLICÓIS	8
3.2 A INFLUÊNCIA DOS ELETRÓLITOS NA INIBIÇÃO DE HIDRATOS	8
3.3 A EFETIVIDADE DOS INIBIDORES DE BAIXA DOSAGEM.....	51
3.4 APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES	53
3.5 SINERGISMO ENTRE INIBIDORES	58
3.6 A COMPLEXIDADE DOS NOVOS MODELOS.....	62
4. RESULTADOS E DICUSSÃO	68
4.1 A ANÁLISE DOS MODELOS TERMODINÂMICOS DE INIBIÇÃO DE HIDRATOS	68
4.2 ABRANGÊNCIA DOS MODELOS EM TERMOS DE TEMPERATURA, PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO	81
4.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS QUE CONSTITUEM OS MODELOS.....	94
5. CONCLUSÃO.....	104
6. REFÊRENCIAS	120

1 INTRODUÇÃO

A importância do gás natural dentro a matriz energética mundial é mais que substancial e deve continuar crescendo nas próximas décadas. Sua participação na oferta de energia primária em 2007 foi de 20,9% e deve aumentar para 21,2% em 2030, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA, 2009). O favorecimento da utilização do gás natural no futuro, quando comparado aos seus concorrentes, vai acontecer em função de dois fatores básicos. Primeiramente, por questões econômicas, o gás natural deve permanecer com preços inferiores aos do petróleo, e segundo, por questões ambientais sendo as crescentes pressões em favor do combate às mudanças climáticas, as quais vão continuar a estimular o crescimento do gás natural no mercado de combustíveis que emitem menos gases que contribuam ao efeito estufa (SOUSA, 2010).

Com o eminente crescimento de exploração de gás natural, observa-se um grande problema a ser contornado. A formação de hidratos de gás vem causar certos inconvenientes, como o bloqueio de linhas de transporte do gás natural e o rompimento destas. Desde 1970, pesquisas envolvendo hidratos têm sido motivadas devido a problemas na área de produção e processamento em ambientes pouco usuais, como na Sibéria, no Mar do Norte e em águas profundas (KAKITANI, 2014).

Clatratos, do latim, *clathratus*, são estruturas moleculares capazes de aprisionar moléculas de gases, dentre esses estão gases nobres, sendo preferencialmente aprisionadas moléculas de baixo peso molecular, como as componentes do gás natural (SLOAN, 1998). Os hidratos de gás formam uma rede hospedeira cristalina constituída por moléculas de água, que formam uma estrutura semelhante a uma gaiola, por meio das ligações de hidrogênio entre as moléculas. As cavidades podem ser ocupadas por gases cujos diâmetros moleculares são menores que os diâmetros da gaiola. Cada estrutura da cavidade contém, na maioria dos casos, uma molécula aprisionada, que permite a estabilidade da estrutura (ATIK *et al.* 2006). Os hidratos de gás natural possuem uma aspecto visual semelhante ao gelo, porém a principal diferença entre ambos reside no fato de hidratos não sofrerem nenhum efeito sobre a luz polarizada, possibilitando a distinção de hidratos de gás e água congelada. (SLOAN, 1998).

Em meados da década de 30, pesquisas abordaram a importância desses hidratos peculiares na indústria. O pesquisador Hammerschmidt, foi o primeiro a determinar que os mesmos estavam causando bloqueios em tubulações de transmissão de gás natural durante o

processo de extração (SLOAN, 1998). Esses compostos formam-se em condições específicas de temperatura e pressão, logo encontram-se em condições favoráveis para sua formação, considerando que a exploração e produção do petróleo e gás natural em águas profundas e ultra profundas ocorre a altas pressões e baixas temperaturas. Conseqüentemente, a indústria passou a preocupar-se em evitar a acumulação dos hidratos, que podem bloquear as tubulações formando plugues (KAKITANI, 2014).

Caso haja formação de um plugue, que obstrua a tubulação, existem algumas técnicas para a remoção do mesmo, sendo a depressurização a mais utilizada. A técnica de depressurização se divide ainda em duas vertentes, sendo a primeira denominada depressurização bilateral, também conhecida como depressurização do duto por ambos os lados, caracterizada por ser eficiente e segura, mas nem sempre é considerada operacionalmente possível. A segunda técnica, chama depressurização monolateral, é um procedimento onde apenas uma extremidade do duto sofre depressurização, sendo essa uma operação de alto risco, pois o plugue ao se separar da parede da tubulação é lançado como um projétil em alta velocidade em direção ao lado que esta depressurizado. Um choque entre essa massa de hidrato e equipamentos pode causar ruptura de tubulação, válvulas, e finalmente acidentes envolvendo pessoas (PINTO, 2015).

Devido a quantidade crescente de gás natural utilizado pela sociedade atual, as pesquisas em torno de como inibir a formação de clatratos/hidratos durante o processo de extração de gás natural vêm crescendo exponencialmente. Alguns métodos para inibição utilizados são o aquecimento e/ou isolamento dos tubos, assim como, a adição de inibidores químicos. Ambos não são economicamente viáveis para grandes tubulações (TOHIDI *et. al*, 2005). Pesquisadores vêm então utilizando eletrólitos, álcoois, glicóis ou até mesmo os sais proveniente da água do mar, para impedir a formação dos hidratos.

Modelos matemáticos são muito usados na engenharia de projeto e operação de campo de gás e petróleo, pois descrevem transferência de calor e massa, além da dinâmica dos fluidos. (ALEXANDROV *et al.*, 2016). E se trata de hidratos, três pontos são cruciais para determinar sua região de formação: composição química do fluido, temperatura e pressão do sistema, para assim predizer em quais condições as atividades de produção podem ser operadas.

Equações de estado são modelos matemáticos que relacionam variáveis termodinâmicas como pressão temperatura e composição, sendo essas variáveis muito úteis para o entendimento do efeito de inibição dos aditivos na formação de hidratos. Um exemplo clássico para a abordagem da modelagem de vapor-líquido-hidrato (equilíbrio trifásico), é a

combinação de uma equação de estado e o modelo van der Waals-Platteeuw (HSIEH *et al.* 2012). Proposto em 1959, esse modelo continua como a fundamentação dos métodos atuais devido ao uso de termodinâmica estatística para prever propriedades macroscópicas como temperatura e pressão, através do uso de propriedades microscópicas como potenciais intermoleculares (SLOAN, 1998).

Segundo Gans (2016), se a composição química e as condições termodinâmicas presentes durante a extração do gás natural são conhecidas, pode-se estabelecer a curva de equilíbrio trifásico e as condições de mudança de fase que farão o hidrato nuclear e crescer na interfaces água-gás, água-óleo ou ainda na superfície do tubo.

O cálculo do comportamento de fases e das propriedades termodinâmicas pode então, ser feito de duas maneira distintas: utilização de equação empíricas obtidas a partir de dados experimentais de uma propriedade específica, como densidade, mas sem embasamento teórico sólido; ou pelo uso das equações de estado, que possibilitam o cálculo acurado de diversas propriedades termodinâmicas, assim como, a descrição do equilíbrio de fases do composto (ALEXANDROV *et al.* 2016).

A modelagem de equilíbrios líquido-vapor de sistemas constituídos de hidrocarbonetos ou substâncias apolares é geralmente realizada por equações de estados cúbicas, como Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR), que estão entre as mais utilizadas, por estarem implementadas em grande parte dos simuladores comerciais utilizados pela indústria de petróleo (CHVIDHENKO, 2008). Entretanto, o estudo de equações de estado no meio acadêmico está em constante mudança, sempre com o objetivo de otimizar e alcançar resultados com erros cada vez menores, quando comparados com dados reais. Para isso, são usados vários artifícios para a modificação dessas equações, sendo os principais: alterações nos parâmetros, introdução de funções de desvio, adição de termos ou parâmetros e modificação das regras de mistura (LOPEZ-ECHEVERRY *et al.*, 2017). Além da criação de novas equações de estado, principalmente voltadas para sistemas complexos como misturas de hidrocarbonetos.

Finalmente, como citado, o problema causado pelos clatratos nas indústrias é o foco de várias publicações sobre o assunto. As pesquisas nesse campo vem crescendo em um ritmo quase exponencial como pode ser observado na Figura 1.1, que mostra os resultados ao se pesquisar trabalhos contendo as palavras chaves “*gas natural hydrates inhibition*” no site *Web of Science*, de 1992 até maio de 2018.

Número de citações por ano

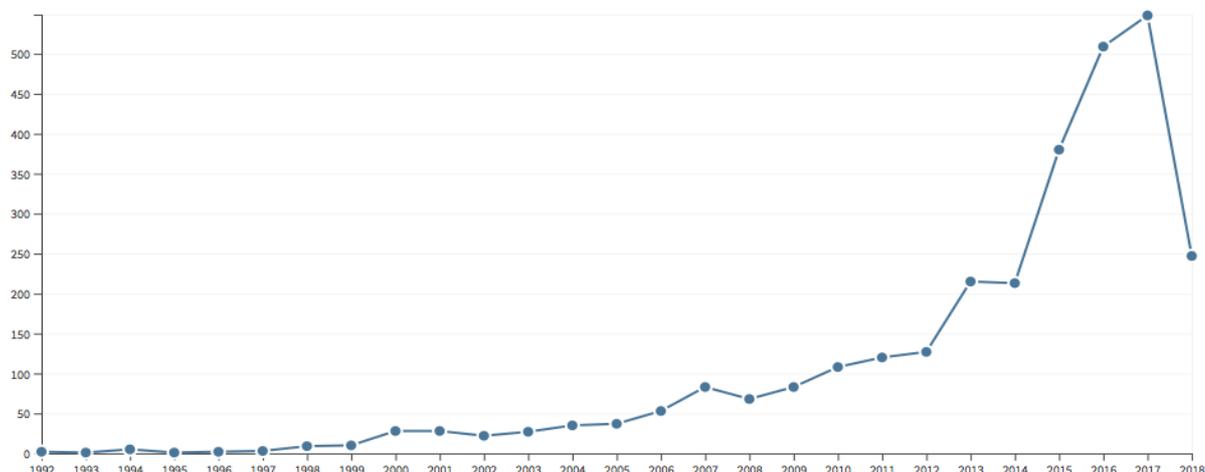


Figura 1.1 - Relatório de citação contendo as palavras chaves “*gas natural hydrates inhibition*”.

Fonte: *Web of Science*.

Desse modo, o presente estudo propõe investigar as modelagens termodinâmicas desenvolvidas com a finalidade de prever o comportamento da formação de hidratos de gás natural e, sua inibição, por meio da utilização de aditivos. Realizando então uma comparação entre as mesmas, utilizando critérios como exatidão, faixa de temperatura e pressão, tipos de interação consideradas, para definir quais, dentre os estudados, são os modelos mais robustos para descrever esse fenômeno.

1.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

O gás natural tornou-se um recurso estratégico para países que prezam o investimento no desenvolvimento de uma economia competitiva e no melhor aproveitamento de suas reservas energéticas. Apresentando a vantagem de ser mais “limpo” que outros combustíveis fósseis, como carvão ou óleo combustível, o gás natural vem se tornando mais competitivo em preço. Perante a descoberta de novas fontes para exploração de gás natural, países como Estados Unidos da América e China estão criando políticas públicas para favorecer o setor e estimular a sua evolução (CNI, 2013).

Estimativas realizadas pela Agência Internacional de Energia, afirmam que o Brasil possui o 6º maior potencial de recursos a ser explorado de maneira não convencional e tem totais condições de suprir seu mercado a custo competitivo, com segurança no abastecimento de longo prazo. A produção de hidrocarbonetos é realizado tanto em terra (exploração *onshore*), como também no mar (exploração *offshore*). Dentre elas, o Brasil vem se destacando na exploração *offshore*, na qual a Petrobras se encaminha para ser uma das líderes em tecnologia na exploração em águas profundas. Espera-se que esse cenário nacional se mantenha com a entrada de campos de exploração do pré-sal (CNI, 2013).

Com a exploração *offshore* de gás natural atingindo profundidades de perfuração crescentes, desafios cada vez mais maiores estão a frente. Um desses desafios é a formação de hidratos de gás, que ocorre durante a perfuração em águas profundas. Segundo Fulong *et al.* (2010), caso sejam encontrados sedimentos que contenham gás natural durante a perfuração em águas profundas, o gás presente no sedimento entrará no fluido de perfuração levando a formação de hidrato de gás a baixa temperatura e alta pressão.

O perigo de formação dos hidratos não termina na operação de perfuração. Durante o transporte do gás natural por gasodutos, dos poços até o local de produção, se a temperatura e a pressão dentro das tubulações estiver dentro da zona de formação de hidratos, as partículas de hidratos de gás natural começarão a se formar (SAMI *et al.*, 2013). Os hidratos de gás então se agregam, formando plugues nas tubulações, que impedem a transmissão do gás natural. Essas estruturas cristalinas parecidas com o gelo, podem ser observadas na Figura 1.2. A formação de um plugue tem sérias consequências econômicas, fazendo do transporte uma operação economicamente inviável devido as paradas na produção, que podem ter duração de meses, quando o gasoduto alcança grandes extensões.

A propagação do hidrato dentro das tubulações tende a gradualmente separar o tubo em duas seções de pressão. A primeira seção é descrita por ser uma região de alta pressão, devido a sua localização, entre o poço (fonte de gás de alta pressão) e o plugue. Enquanto a segunda seção possui baixa pressão, localizada entre o plugue e divisão de recuperação de gás. Dentro da primeira seção, pode haver o aumento da pressão para valores altos o suficiente de modo que ocorra uma rompimento abrupto da tubulação. Ou ainda, o próprio plugue tem a capacidade de destruir o tubo, com o crescimento da diferença entre as pressões da primeira e segunda seção (MUZYCHKA *et al.*, 2010).



Figura 1.2 - Remoção de um plugue de hidrato de uma tubulação

Fonte: <http://hydrates.mines.edu/CHR/FlowAssurance.html>

Existem relatos de transtornos causados pela formação de hidratos de gás em várias indústrias exploradoras de petróleo e gás natural. Um dos casos, ocorreu no Campo de Marlim Sul (campo de extração de petróleo e gás natural da Petrobras), no qual está localizado o poço Marlim 4. Em 1993, a Petrobras ainda não utilizava métodos de isolamento térmico nas linhas de fluxo e *risers* (grande tubo ou conduíte de perfuração durante operação submarinas de petróleo e gás) de forma a evitar que a baixa temperatura do mar provocasse a formação dos hidratos. Houve um acidente logo após iniciada a extração. Devido a isso, a “árvore de natal” (conjunto de válvulas instalado em poços de exploração de petróleo e gás natural que regula a produção) da instalação foi retirada. Após a reinstalação da “árvore”, a operação foi retomada, entretanto nada fluía pela tubulação. Depois de uma investigação, confirmou-se que o tubo estava obstruído com hidratos provenientes da cabeça do poço. A provável causa da formação dos hidratos, foi a entrada de água do mar na tubulação, no momento da desconexão das tubulações. Devido a baixa temperatura e alta pressão, formou-se o hidrato. Mais recentemente, a Petrobras passou a fazer projetos com a finalidade do desenvolvimento de métodos para prevenir e controlar a formação de hidratos nos dutos (MORAIS, 2013).

1.2 JUSTIFICATIVA

A exploração de gás natural em águas profundas e ultra profundas é uma área em expansão no Brasil. Um dos principais motivos foi a descoberta de petróleo na região do pré-sal, que indicava grandes volumes de óleo e gás, movendo grandes esforços para o desenvolvimento de pesquisas na área de perfuração e produção *offshore*.

Uma pesquisa realizada com mais de 100 empresas concluiu que a garantia de escoamento era um dos maiores problemas a ser contornados nas companhias de óleo e gás (Sloan, 2005), e a formação de hidratos de gás foi apontada como o maior obstáculo no transporte de gás em operações de produção. (SUM *et al.*, 2009). Com operações sendo realizadas a profundidades cada vez maiores, deve se sempre adotar um método para a inibição da formação dos hidratos de gás natural durante a perfuração e transporte.

A Petrobras desenvolveu um procedimento de inibição pela injeção de MEG (Mono Etileno Glicol), mas também realiza testes com outros aditivos como óleo diesel. Em operações no exterior é comumente encontrado o processo de inibição feito por meio de metanol, o que não foi aprovado no Brasil, devido a altos riscos envolvidos na operação. Entretanto, quando inibidores termodinâmicos são empregados em grandes quantidades com a finalidade de dissociar os hidratos, o custo pode chegar a \$60.000 por dia. (MARTINS, 2008)

Motivadas a encontrar inibidores com melhores custo/benefício, companhias de gás natural vêm desenvolvendo programas para o estudo da formação de hidratos em águas profundas, onde o campo de pesquisa ainda é pouco conhecido. No cenário brasileiro até 2017, a Petrobras oferecia financiamento de bolsas por meio do Programa Ciência sem Fronteiras, para pesquisas na área de hidratos em fluidos de perfuração (CSF, 2017).

A complexidade da nucleação e formação dos hidratos como fenômenos, faz de sua compreensão um passo fundamental para se propor um modelo capaz de prever com acurácia as condições de sua formação. Devido a isso, modelos mais antigos, não conseguem muitas vezes atingir a precisão desejada pela indústria, pois quando foram propostos, não haviam as informações atuais sobre a nucleação e formação dessas estruturas cristalinas. O desenvolvimento de um modelo termodinâmico deve então ter como foco prever com o maior rigor possível as condições em que os hidratos de gás irão se formar, e ainda se ajustar aos diversos aditivos que podem ser considerados para a inibição de tais hidratos.

1.3 OBJETIVO

Este Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo geral realizar uma revisão bibliográfica sobre o panorama de pesquisas de inibição de hidratos de gás natural ao longo dos últimos anos. Para isso uma visão termodinâmica será empregada, com finalidade de analisar alguns modelos apresentados na literatura, quanto sua robustez e acurácia.

Além desse objeto geral, propõe-se os seguintes objetivos específicos:

- Analisar diferentes equações de estado, atribuindo padrões de estruturação e formulação dos modelos, a fim de categorizar características semelhantes e distintas entre eles.
- Documentar e classificar os modelos de acordo com o perfil de aditivos de inibição.

Tem-se como objetivo específico também, atrair atenção e incentivar a análise no meio acadêmico para este assunto, que não possui grande espaço nos cursos regulares de graduação nas universidades, apesar de sua extrema relevância durante das operações de exploração de gás natural.

1.4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Como metodologia a ser aplicada, foi escolhida a revisão bibliográfica, também conhecida como revisão da literatura. Em uma breve descrição tem-se que a revisão bibliográfica é uma análise crítica, meticulosa e ampla das publicações correntes em uma determinada área de conhecimento (TRENTINI e PAIM, 1999). No presente caso, a área de conhecimento estudada, são os métodos de inibição de hidratos de gás natural.

A revisão bibliográfica proposta não é apenas uma repetição do que foi lido e escrito sobre a inibição de hidratos de gás natural, mas sim uma análise aprofundada de diversos modelos utilizados para tal fim, tendo assim um novo enfoque, que visa chegar a um panorama atualizado do cenário atual de pesquisas sobre o tema.

Para a otimização da revisão bibliográfica a ser feita, o processo será dividido em três passos fundamentais: buscar, categorizar e analisar. Durante o processo de busca tem-se como objetivo alcançar pesquisas com estudos de inibidores distintos, para que seja possível a obtenção de uma visão mais ampla dos aditivos para inibição de hidratos disponíveis no mercado.

Na fase de categorização, serão consultadas diversas metodologias de inibição para o desenvolvimento das categorias, e resultaram em três categorias principais: composição do gás natural, aditivos utilizados para a inibição e equações de estado utilizadas na modelagem. Na primeira categoria, se encontra detalhadamente a composição do gás que cada pesquisador utilizou em seu trabalho. Apesar do gás natural ser composto majoritariamente de metano, muitas pesquisas realizaram a modelagem da formação dos hidratos com uma composição mais realista, incluindo, etano, propano e dióxido de carbono.

Na segunda categoria considerar-se-á as pesquisas divididas pelo tipo de inibição que utilizaram: inibidores termodinâmicos, cinéticos e anti-aglomerantes. Tendo em vista, o extenso uso de inibidores termodinâmicos no âmbito de pesquisas acadêmicas, os mesmos serão cruzados em uma subcategoria, os quais serão divididos entre, sais ($MgCl_2$ e $CaCl_2$), álcoois (metanol e etanol) e glicóis (etileno glicol e glicerol).

Na última categoria, e mais complexa, analisar-se-á a combinação de diferentes equações componente do modelo previsão de formação dos hidratos. Essa categoria é a mais complexa devido a quantidade de diferentes combinações entre as equações possíveis. De maneira breve, o pesquisador utiliza uma equação de estado cúbica para descrever o comportamento dos fluidos, como a equação de equação Peng-Robinson-Stryjek-Vera, podendo incorporar a mesma diversos artifícios para otimização de seus resultados, como adição de regras de misturas. E um modelo para a descrição do comportamento do hidrato sólido, em que na maioria das vezes é baseado no modelo van der Waals e Platteeuw.

Finalmente o objetivo é selecionar os trabalhos escolhidos para fazer parte dessa revisão, analisando seus respectivos pontos negativos e positivos, em contraste com os demais. Como parte da análise, deve verificar-se-á a obtenção de dados experimentais para comparação com a modelagem desenvolvida e a possível correlação com uma metodologia previamente estabelecido na literatura. Além da faixa de condições termodinâmicas em que o modelo pode ser aplicado, assim como a área de abrangência de aditivos em que o modelo pode ser utilizado.

2 REVISÃO TEÓRICA SOBRE HIDRATOS E MÉTODOS DE INIBIÇÃO

Hidratos de gás são compostos físicos nos quais as moléculas de gás são ocluídas em células cristalinas. Todos os gases podem formar hidratos sob diferentes pressões e temperaturas. A estrutura cristalina dos cristais de hidrato de gás tem uma forte dependência da composição, pressão e temperatura. Atualmente três estruturas cristalinas de hidratos são conhecidas, os fundamentos da formação, características e inibição dos hidratos de gás natural são introduzidos nas quatro primeiras seções deste trabalho.

Na seção 1 têm-se uma introdução das características, estruturas, composição e mecanismos de formação dos hidratos de gás natural. A seção 2 mostra os métodos de inibição de hidratos, suas diferenças e sua importância, com ênfase na inibição termodinâmica. As seções 3 e 4 abordam os hidratos através das equações de estado e da termodinâmica estatística, respectivamente, abordando brevemente pontos críticos na criação de um modelo para predição da formação destes, como o modelo de van der Waals-Platteeuw (2.4.1). Um tratamento mais aprofundado sobre o desenvolvimento de modelagens com hidratos de gás natural e inibidores é encontrado no capítulo 3.

2.1 CARACTERÍSTICAS, ESTRUTURAS E FORMAÇÃO DE HIDRATOS DE GÁS NATURAL

Os hidratos de gás natural têm uma aparência muito próxima à do gelo, pois em sua composição molar, aproximadamente 85% é água. Além de aparência física, a composição permite que os dois compostos tenham propriedades semelhantes, como densidade e índice de refração. Mesmo com essa porcentagem alta de água em sua estrutura, outras propriedades são contrastantes entre gelo e hidratos de gás natural, como capacidade calorífica e condutividade térmica, devido a presença de moléculas apolares. Existem na natureza três tipos principais de estruturas cristalinas de hidrato de gás natural, denominadas estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura H (sH). Na Tabela 2.1, encontra-se uma comparação entre as propriedades físico-químicas do gelo, água, com as estruturas de hidratos I e II, as estruturas mais frequentemente encontradas (KOH *et al.*, 2011).

Tabela 2.1 - Tabela de propriedades do gelo e de hidratos de gás natural.

Propriedade	Água	Gelo	Estrutura I	Estrutura II
Condutividade térmica (W/m.K)	0,58 (283K)	2,21 (283K)	0,57 (283K)	0,51 (283K)
Densidade (kg/m ³)	999,7 (283K)	917 (273K)	929 (263K)	971 (273K)
Capacidade calorífica (J/ kg.K)	4,192 (283K)	2,052 (270K)	2,031 (263K)	2,020 (261K)
Difusividade térmica (m ² /s)	1,38x10 ⁻⁷	11,7x10 ⁻⁷	3,35x10 ⁻⁷	2,60x10 ⁻⁷

(Fonte: Koh *et al.*, 2011, adaptada.)

De acordo com os dados tabelados é fácil observar as semelhanças e diferenças entre o gelo e os hidratos de gás natural, como citado anteriormente. O maior ponto de semelhança é encontrado na densidade. Enquanto isso, a propriedade que apresenta maior contraste é a condutividade térmica, devido a presença de moléculas apolares na estrutura dos hidratos de gás. As propriedades termodinâmicas dos hidratos podem ser afetadas consideravelmente com pequenas alterações na composição do gás. Assim, com a mudança da estrutura cristalina, é razoável que haja mudanças nas propriedades termodinâmicas (SLOAN, 2007). A Tabela 2.1 é um exemplo para facilitar a compreensão da diferença entre hidratos de gás natural e o gelo, porém os valores estão sujeitos a mudanças, de acordo com a composição do gás que foi responsável pela formação do hidrato.

Após a realização de experimentos por difração de raios X, Von Stackelberg e outros colaboradores (Claussen, Pauling e Marsh), entre o final dos anos 40 e o começo da década de 50, conseguiram descobrir duas estruturas distintas de hidratos de gás, as estruturas I (sI) e estrutura II (sII). Já em 1987, o pesquisador Ripmeester descobriu uma terceira estrutura de hidrato distinta das identificadas até então, o qual recebeu o nome de estrutura H (sH). (SLOAN, 1998). A Figura 2.1 ilustra essas estruturas, assim como suas respectivas “gaiolas” associadas.

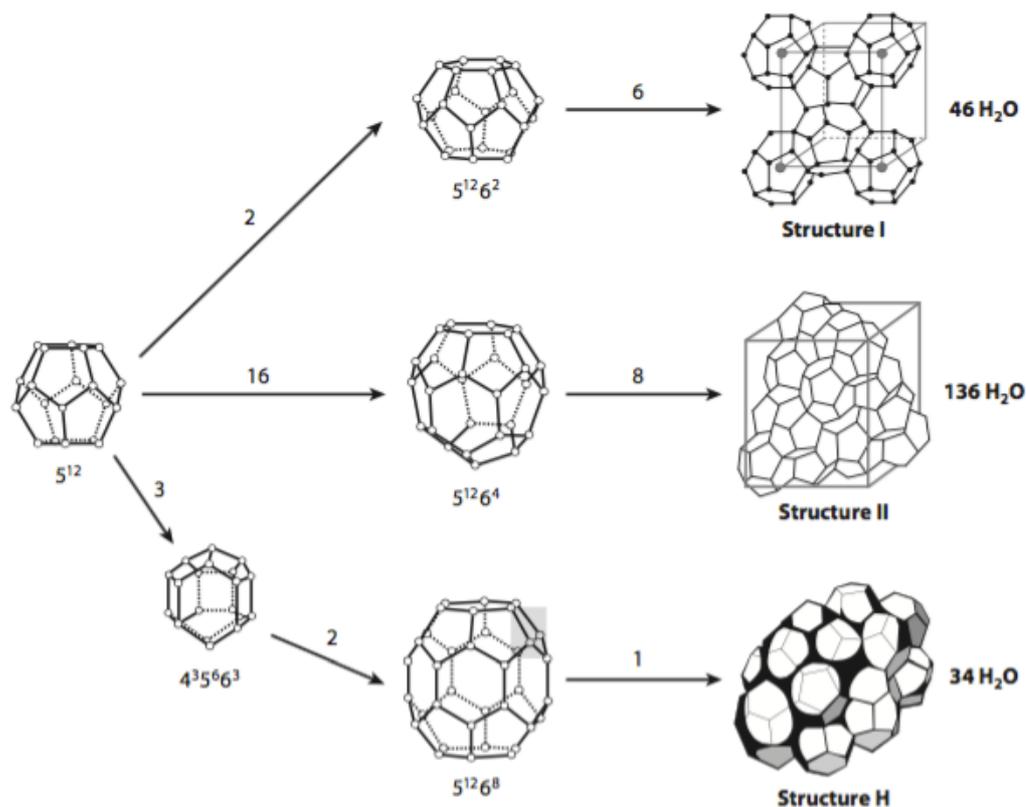


Figura 2.1 Estruturas sI, sII e H de hidratos de gás.

(Fonte: Koh *et al.*, 2011)

A primeira estrutura (I), é composta por dois tipos diferentes de cavidades, um pequeno dodecaedro pentagonal, denotado por 5^{12} (contém doze faces pentagonais), e um grande tetracaidecaedro, denotado por $5^{12}6^2$ (contém doze faces pentagonais e duas hexagonais). A segunda estrutura (II) também abrange dois tipos diferentes de cavidades, novamente um dodecaedro pentagonal (5^{12}), com a adição de um hexacaidecaedro, denotado por $5^{12}6^4$ (contém doze faces pentagonais e quatro hexagonais). Finalmente, a terceira estrutura (H) possui três cavidades distintas, um dodecaedro pentagonal (5^{12}), um icosaedro, denotado por $5^{12}6^8$ (contém doze faces pentagonais e oito hexagonais) e uma cavidade de tamanho médio, denotada $4^3 5^6 6^3$ (contém doze faces quadradas, cinco pentagonais e três hexagonais) (KOH *et al.*, 2011). Com sua forma peculiar, para a formação de uma estrutura H, requer-se uma molécula pequena como a de metano, e uma molécula grande, como a da gasolina ou as de frações leves da nafta (SLOAN e KOH, 2008).

O tipo de estrutura que irá se formar depende majoritariamente do tamanho das moléculas convidadas. Uma molécula de metano se encaixa tanto em uma estrutura sI, quanto

em uma estrutura sII. Entretanto, uma molécula maior, como a de propano não se acomoda nas cavidades de uma estrutura sI, mas sim na cavidade maior da estrutura sII (o hexacaidecaedro); logo, sua presença forma uma estrutura do tipo sII. A maioria dos hidratos de gás encontrados nos gasodutos e oleodutos são de estrutura tipo sII. Isso ocorre justamente devido à composição do gás natural ser rica em metano com a presença de moléculas de hidrocarbonetos maiores, como propano e isobutano. (SLOAN *et al.*, 2010).

Os hidratos de gás natural são o resultado de uma tentativa da água em minimizar o contato com grupo hidrofóbicos. Em uma visão mais aproximada das estruturas, as interações entre a água e as moléculas convidadas de gás natural são fracas, em geral, do tipo van der Waals. Nesses hidratos, a coordenação tetraédrica de água é encontrada sob a forma eclipsada, enquanto no gelo as moléculas de água apresentam suas ligações de hidrogênio em conformação dispersa, do ponto de vista da direção da ligação oxigênio-oxigênio. (DAMODARAN *et al.*, 2010) Essa diferença na conformação das moléculas pode ser observada na Figura 2.2.

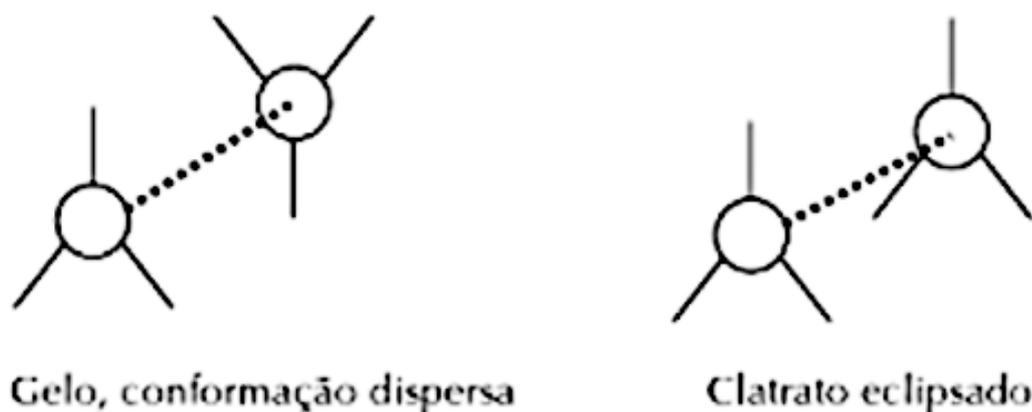


Figura 2.2 Orientação relativa das moléculas de água.

(Fonte: Damodaran *et al.*, 2010)

Quando se comparam as energias livres da estrutura do gelo e de um hidrato de gás natural, a estrutura do gelo apresenta-se mais estável do que um hidrato com cavidades vazias (nenhuma molécula convidada), por uma pequena diferença. Entretanto, a presença de uma molécula convidada desejável, estabiliza a cavidade por meio de interações esféricas, tornando a estrutura cristalina de gás natural muito mais estável que a do gelo (GOLDBERG, 1994).

A composição dos hidratos de gás natural é determinada pela composição do gás e da água e pela pressão e temperatura do sistema de formação. Ao longo do tempo geológico,

haverá mudanças nas condições termodinâmicas e migração de gás e água, portanto a composição do hidrato pode mudar tanto pela absorção do gás livre, quanto pela recristalização dos hidratos previamente formados. Com base em amostras retirados durante a perfuração em depósitos de hidratos de gás, o hidrato geralmente consiste em metano com a presença de pequenas misturas de componentes mais pesados. No entanto, em vários casos, o hidrato contem um volume significativo de gases pesados (MAKOGON, 2010). A composição de hidratos de gás natural de amostras retiradas de diversos depósitos são encontrados na tabela 2.2, em que as composições são expressas em % mol.

Tabela 2.2 - Composição do gás de hidratos de gás natural.

Depósitos de hidratos de gás.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	iC_4H_{10}	nC_4H_{10}	$C_5 +$	CO_2	N_2
Messoyakha, Russia	98,7	0,03					0,5	0,77
Mallik, Canadá	99,7	0,03	0,27					
Blake Ridge, EUA	99,9	0,02						0,08
Nankai Trough, Japão	99,3						0,63	
Bush Hill, Inglaterra	29,7	15,3	36,6	9,7	4	4,8		

(Fonte: Makogon., 2010, adaptada.)

A cinética de formação dos hidratos pode ser tratada de forma análoga ao processo de cristalização. Desse modo, pode-se dividir a cinética de formação em quatro fases: nucleação, crescimento, inibição e dissociação (ARAÚJO, 2014).

A nucleação ocorre preferencialmente nas vizinhanças da interface água-hidrocarboneto. Os “germes de nucleação” (pequenos cristais que se formam e em torno dos quais as outras partículas começarão a se agregar, unindo-se e compactando-se) que conseguirem alcançar o tamanho crítico, são responsáveis pela constituição dos anéis de nucleação. A partir deste momento, os hidratos de gás desenvolvem-se na fase de crescimento. O tempo necessário para a formação dos anéis de nucleação é chamado período de latência ou tempo de incubação (ARAÚJO, 2014).

Depois de completa a formação dos hidratos, pode ocorrer a aglomeração dos mesmos, formando um plugue na tubulação. A Figura 2.3 mostra uma esquema de como ocorre o início da formação de um plugue de hidrato em uma tubulação onde há o escoamento de água, gás e óleo.



Figura 2.3 Cinética da formação de hidratos sob transporte.

(Fonte: Sloan *et al.*, 2010)

Primeiro tem-se a dispersão das partículas de água na fase óleo. Posteriormente, essas partículas entram na região termodinâmica de formação do hidrato, que então, cresce rapidamente na interface óleo-água e na superfície interna da tubulação, formando as superfícies sólidas dos hidratos de gás ao redor da gotícula de água. A aglomeração dos hidratos começa a ocorrer devido às forças de atração por capilaridade, e conseqüentemente, levam a formação de um plugue no tubo (GANS, 2016) Os plugues de hidratos são formados durante operações transientes, como o reinício do escoamento e fechamento do poço (SLOAN, 2000).

A formação de hidratos pode ser evitada alterando-se as condições termodinâmicas do sistema, a fim de se operar em condições termodinâmicas que não favoreçam o surgimento dos hidratos. A alteração pode ser realizada de duas formas, por meio do aumento da temperatura mantendo-se uma pressão constante, ou pela redução da pressão mantendo-se uma temperatura constante. (ARAÚJO, 2014). Mas alterações como essa, em um sistema complexo como de extração de gás natural, nem sempre são praticáveis. Por isso, existem alguns artifícios para evitar/prevenir a formação dos hidratos. Pode-se citar a descompressão, o aquecimento e injeção de inibidores, que são discutidos em detalhes na próxima seção.

2.2 MÉTODOS DE INIBIÇÃO

Atualmente a indústria de gás natural conta com vários métodos para prevenir a formação de hidratos de gás natural. Entretanto, dependendo da possível localização de um tampão (plugue) com a formação dos hidratos, algumas dessas técnicas, aplicadas para exploração de gás natural *onshore*, não são economicamente viáveis na extração *offshore*, devido ao longo comprimento dos gasodutos de transmissão a alta pressão. Dentre essas técnicas pode-se citar a despressurização de linha, aquecimento e/ou isolamento dos tubos (MOKHATAB e POE, 2014).

A solução permanente para evitar a formação de hidratos na extração *offshore* seria a remoção da água antes do transporte no gasoduto. Para isso, seria necessário a construção de uma grande planta *offshore* de desidratação, o que na maioria das vezes não é a solução mais eficaz em termos de custo/benefício. No geral, na exploração *offshore*, dois métodos são aplicáveis, sendo um o método térmico e outro um método químico (termodinâmico, cinético e anti-aglomerante) (MOKHATAB e POE, 2014).

Em métodos térmicos é utilizada a conservação ou introdução de calor a fim de manter a mistura fora do intervalo onde há formação de hidratos. Quando o isolamento é usado, é possível manter a temperatura do fluido acima da temperatura crítica para formação dos hidratos de gás. Contudo, para gasodutos com comprimento que excedem 20km, o isolamento começa a ser uma técnica inadequada, devido à crescente pressão externa exercida pela água (HUNT, 1996). Outro problema ocorre após o desligamento do gasoduto, pois haverá um decréscimo da temperatura. Em consequência, a temperatura do fluido estará abaixo da temperatura de formação de hidratos. Conclui-se então, que apenas o isolamento térmico como uma ferramenta por si só, não é suficiente; ele deve ser acompanhado com outras técnicas como o aquecimento do gasoduto (GUO *et al.*, 2013).

Para o aquecimento do gasoduto pode ser construído um sistema com resistência elétrica, que fornece controle da temperatura de fluido. O aquecimento a partir de resistência elétrica apresenta diversas vantagens, como o aumento na produção, pois não há perda de tempo da despressurização desnecessária, raspagem ou remoção de bloqueios de hidratos. Apesar disso, há uma resistência pela parte dos operadores em instalar um sistema de aquecimento provisório. O foco das pesquisas atuais são inibidores químicos, em que não são necessárias construções de grandes sistemas e não existem restrições de profundidade para seu uso (MOKHATAB e POE, 2014).

Os inibidores químicos requerem um investimento de capital muito menor comparado a outros métodos, mas a longo prazo podem aumentar significativamente o custo operacional (HUNT, 1996). A inibição química ocorre com a injeção de aditivos na cabeça do poço com função de retardar e/ou evitar a formação dos hidratos. Pode-se classificar os inibidores de hidrato em três tipos: inibidores termodinâmicos, inibidores cinéticos e anti-aglomerantes. A Figura 2.4 mostra a adição dos tipos de inibidores mencionados acima.

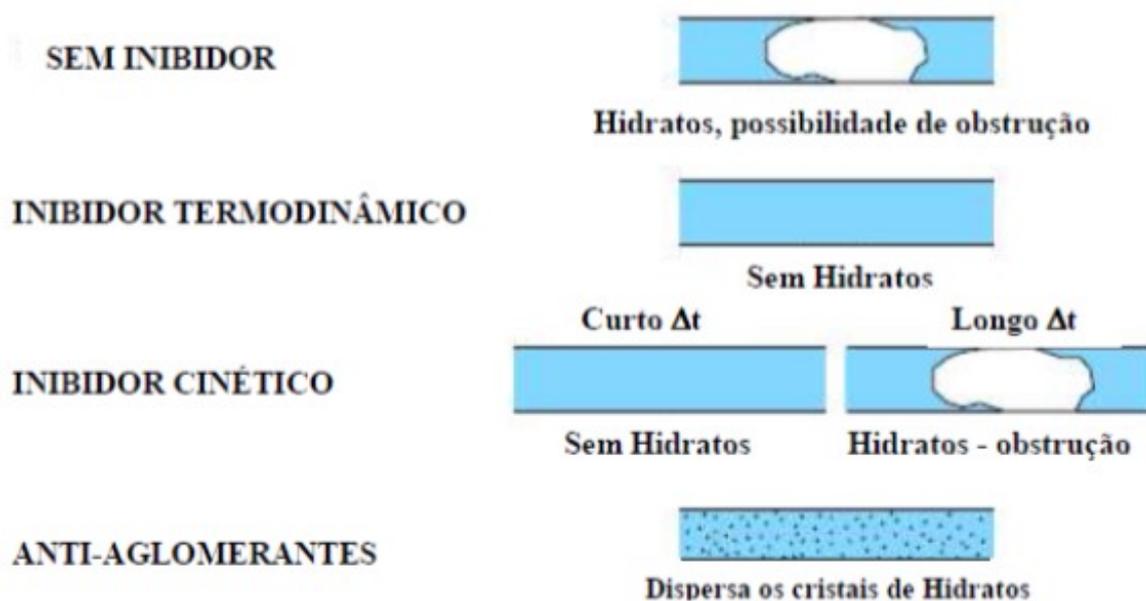


Figura 2.4 Classificação da ação dos inibidores químicos.

(Fonte: Andrade, 2009)

Os inibidores termodinâmicos são geralmente sais inorgânicos, como NaCl e KCl, álcoois, como metanol, e glicóis, como glicerol. Essa classe de inibidores age de forma a reduzir a atividade da água, ou seja, reduzir a quantidade de água livre na mistura, e assim deslocar a curva do equilíbrio de fases, minimizando a possibilidade de formação dos hidratos de gás (ANDRADE, 2009). Um exemplo do deslocamento causado na curva de equilíbrio pela adição de inibidores termodinâmicos, pode ser observado na Figura 2.5. O gráfico de pressão versus temperatura, mostra uma comparação entre cinco inibidores termodinâmicos, na mesma proporção, e a água pura. Na parte superior do gráfico (acima da curva do NaCl) encontra-se a região de formação de hidratos, em outras palavras, a região que quer ser evitada, e a região abaixo da curva da água pura, é a região livre de hidratos de gás. Ou seja, o objetivo do aditivo é deslocar a curva de equilíbrio termodinâmico, o máximo para a esquerda possível (região

onde não há formação de hidrato). Ao realizar uma análise do gráfico pode-se concluir qual dos aditivos é o mais eficiente. O aditivo que causar maior deslocamento na curva de equilíbrio dos hidratos, para que eles se formem a temperaturas menores que as usuais, é o que possui maior eficiência. Logo, no caso apresentado, o NaCl é o melhor inibidor.

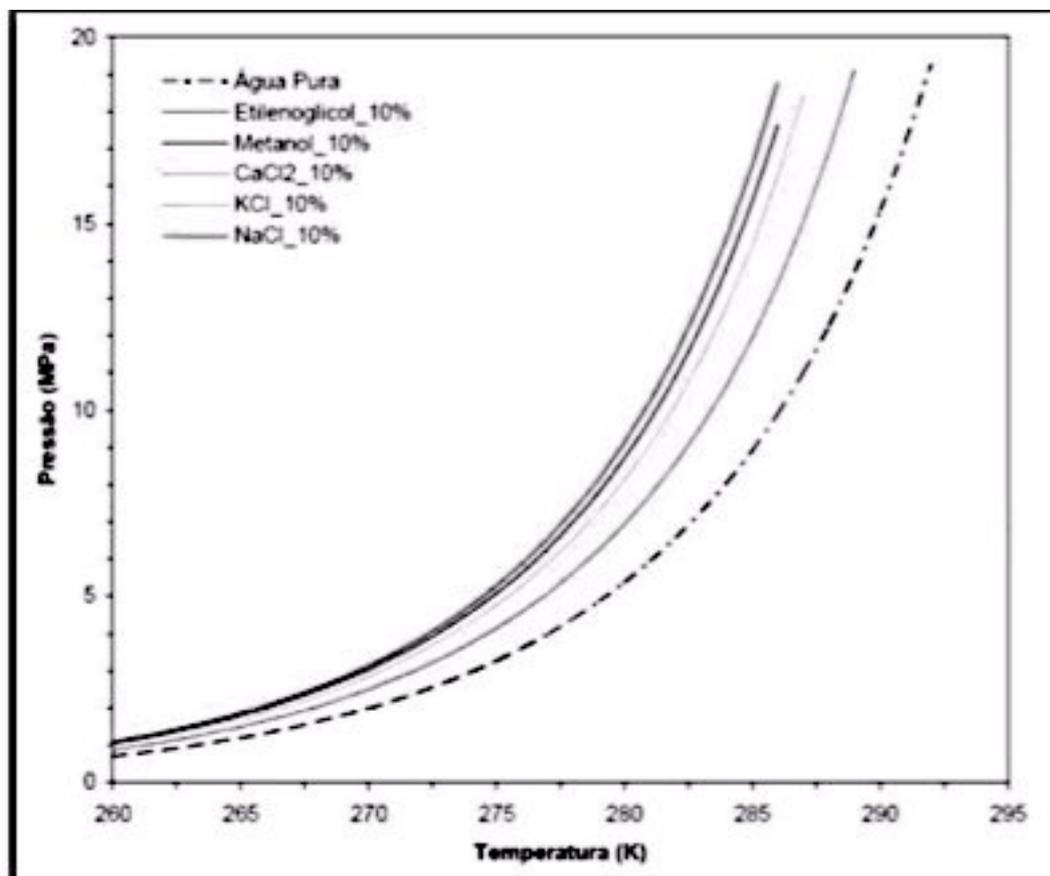


Figura 2.5 Comparação entre inibidores termodinâmicos.

(Fonte: Baptista, 2007)

Os sais são amplamente utilizados pelas companhias exploradoras de gás, porém a quantidade desse tipo de aditivo a ser adicionada na formulação do fluido de perfuração é grande, cerca de 10 a 60% em peso, o que é interpretado economicamente como uma desvantagem. Por outro lado, os álcoois são ótimos inibidores, pois são responsáveis pela remoção dos envelopes de hidrato de forma permanente e podem manter uma boa faixa de sub-resfriamento. Como desvantagem, o mesmo apresenta incompatibilidade com alguns aditivos poliméricos e/ou surfactantes, que são encontrados no fluido de perfuração, levando a precipitação dos mesmos (ALMEIDA, 2015).

Os glicóis são utilizados desde que se descobriu o problema dos hidratos na extração de gás natural. Nessa época era feito o uso extensivo do metanol, que é considerado mais eficaz quando comparado a glicol para desidratação de gás, contudo ele tem a desvantagem de se perder durante o processo, devido à alta volatilidade, não sendo possível sua regeneração e assim, tornando mais caro o processo (BULLIN e BULLIN, 2004). Além do fator econômico, o metanol não é considerado um aditivo verde, um fator de grande importância atualmente. O glicol mais utilizado pelas companhias de gás hoje é o MEG (monoetileno glicol), devido ao ótimo desempenho. Além de não apresentar risco de corrosão na tubulação dos gasodutos, também é possível sua regeneração, assim como apresenta pequena perda, e é considerado um aditivo verde, ou seja, representa pouco risco ambiental (ALMEIDA, 2015).

A próxima classe de inibidores abordada são os inibidores cinéticos, que são polímeros solúveis em água e que reagem com glicóis e álcoois de alto peso molecular. Os aditivos cinéticos são relativamente novos para o controle de hidratos de gás natural, quando comparados a outros métodos. Contudo, seu uso na escala para controle dos hidratos é aceitável. Seu modo de operação ocorre na fase aquosa e visa evitar a nucleação do cristal de hidrato. Uma vantagem dos inibidores cinéticos é sua relativa insensibilidade a fase de hidrocarbonetos, o que permite sua aplicação em uma ampla gama de sistema de hidrocarbonetos (HUNT, 1996).

Com a utilização de inibidores cinéticos ocorre o retardamento do aparecimento do núcleo dos hidratos, a redução da taxa de formação de cristais e a inibição do processo de aglomeração, responsável pela formação de plugues. Os inibidores cinéticos mais utilizados nos testes em fluidos são a poli (N-vinilpirrolidona) e a poli (N-vinilcaprolactana) (ALMEIDA, 2015).

A última classe de inibidores de hidratos de gás natural são os anti-aglomerantes, os quais não têm a capacidade de impedir a formação de cristais de hidrato. Contudo, auxiliam no transporte dos cristais já formados (ANDRADE, 2009). Os anti-aglomerantes permitem aos operadores uma ferramenta adicional para o controle dos hidratos de gás, pois em contraste com os inibidores termodinâmicos e cinéticos, que evitam a formação dos hidratos; com a utilização desses aditivos os operadores podem inibir a obstrução causada pelos plugues. O modo de ação desse tipo de inibidor é permitir com que os hidratos se formem, mas mantendo as partículas pequenas e bem dispersas. Eles também auxiliam na manutenção da baixa viscosidade do fluido, permitindo que os hidratos sejam facilmente transportados juntamente com os fluidos produzidos (FROSTMAN, 2000).

Os anti-aglomerantes possuem a vantagem de não sofrer influência da alta pressão e baixa temperatura da extração de gás natural em águas profundas. Entretanto, o aumento da concentração de sais no fluido pode levar o aditivo a atingir o ponto de névoa¹, comprometendo sua ação. Os anti-aglomerantes mais usados atualmente são polímeros de isobutilenosuccinatodiéster de monometilpolietileno glicol e copolímero de etileno diamina dibloco de PO-EO (ALMEIDA, 2015).

2.3 EQUAÇÕES DE ESTADO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Uma equação de estado em sua essência, é uma expressão analítica que relaciona pressão, volume, temperatura e composição de mistura. A aplicabilidade das equações de estado tem uma grande área de abrangência, principalmente em situações que envolvem fenômenos termodinâmicos. Elas são utilizadas para descrever comportamentos volumétricos, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e as propriedades térmicas de substâncias puras e misturas (ASHOUR *et al.*, 2011).

O papel das equações de estado em projetos na engenharia química é de grande importância. Suas atribuições estão vinculadas ao crescente número de estudos referentes ao equilíbrio de fases de fluidos e misturas. Originalmente, as equações de estado eram utilizadas majoritariamente para cálculos envolvendo substâncias puras. Posteriormente, elas também passaram a ser aplicadas a misturas não polares ou compostos ligeiramente polares. Nos últimos 60 anos, as equações de estado foram aplicadas a sistemas cada vez mais complexos, a fim de permitir o cálculo de equilíbrio de fases de misturas de compostos polares e não polares (WEI e SADUS, 2000).

As equações de estado são divididas em dois grupos principais: cúbicas e não cúbicas. Equações não cúbicas apesar de descreverem melhor o comportamento volumétrico de substâncias puras, não são adequadas para misturas de hidrocarbonetos, devido a sua natureza complexa (FIROOZABADI, 1989). Para comprovar essa afirmação pode-se citar o exemplo dado por Firoozabadi, 1978. No primeiro cenário, tem-se a equação modificada de Benedict-Webb-Rubin:

$$P = \rho RT + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + \alpha a \rho^6 + \frac{c \rho^3}{T^2} (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \quad (1)$$

¹ Ponto de névoa: Ponto em que há o início da cristalização do fluido.

A equação (1), que é reconhecidamente mais precisa na descrição PVT de substâncias puras, do que uma equação de estado cúbica, como Peng-Robinson. Ou seja, para o cálculo do comportamento de uma substância pura, a equação modificada de Benedict-Webb-Rubin, mostrar-se-ia superior a equação de Peng-Robinson. Entretanto, no segundo cenário, quando se comparam as equações para o cálculo do comportamento de fluidos de reservatório (como petróleo e gás natural), a equação modificada de Benedict-Webb-Rubin se mostra ineficiente.

Existem diversas vantagens para o uso de equações de estado para o cálculo de equilíbrio de fases, dentre as quais, pode-se citar, aplicabilidade em amplas faixas de temperatura e pressão, assim como misturas de diversos componentes, desde gases leves até líquidos pesados (WEI e SADUS, 2000). Na literatura existem vários exemplos de comparação de equações de estado para a previsão do comportamento de misturas complexas como fluidos de reservatório, mais especificamente petróleo e gás natural. Com essas comparações destacou-se o fato de que não há uma equação de estado que fornecerá a melhor previsão para todas as propriedades termodinâmicas para diferentes fluidos de reservatório. Algumas equações de estado apresentam desempenho melhor para alguns desses fluidos de reservatório, enquanto outras são vantajosas para propriedades particulares. Muitas vezes é necessário a realização integral de um ensaio PVT para analisar qual equação de estado representa melhor a situação em particular (ASHOUR *et al.*, 2011).

O comportamento de fase dos reservatórios de gás natural e petróleo apresenta essa complexidade, pois a pressão elevada, os hidrocarbonetos pesados tornam-se solúveis na fase gasosa. Simultaneamente, a alta pressão também faz com que os componentes gasosos sejam muito solúveis na fase líquida, o que resulta em um comportamento quase crítico e retrógrado. Deste modo, para o desenvolvimento de equações de estado específicas, foram realizadas medidas experimentais das propriedades dos fluidos ao longo dos anos (YARBOROUGH, 1979).

Para fornecer as medidas experimentais necessárias no desenvolvimento e validação de equações de estado específicas para hidratos de gás natural, foram elaboradas diversas metodologias para a obtenção dos dados experimentais. Como as metodologias, isotérmica, isobárica e isocórica, essenciais para qualquer modelagem. Dentre os estudos disponíveis, duas metodologias se destacam como as mais usadas: o método isotérmico e o método isocórico. Ambos são realizados utilizando células de equilíbrio de alta pressão. Contudo no método isotérmico os experimentos são realizados a temperatura constante, e no método isocórico, a volume constante (SLOAN e KOH, 2008).

O método isocórico pode ser observado na Figura 2.6, em que é mostrado um diagrama pressão versus temperatura resultante de um experimento de equilíbrio de fases de hidrato de metano, em uma célula de equilíbrio a volume constante, sistema fechado e com a pressão sob monitoramento de acordo com a variação da temperatura.

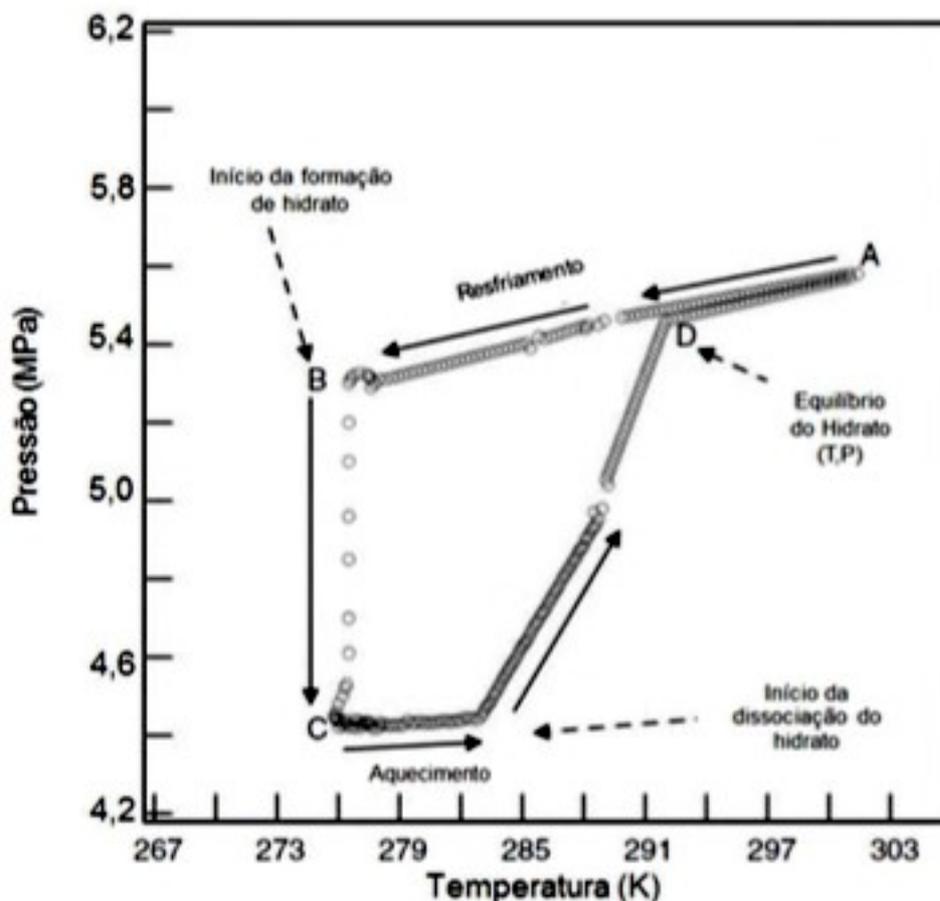


Figura 2.6 Diagrama temperatura e pressão de formação de hidrato de metano.

(Fonte: SLOAN E KOH, 2008)

O experimento isocórico pode ser explicado por meio do diagrama, em que o início é representado pelo ponto A, a uma pressão e temperatura acima do ponto de equilíbrio. Ocorre então, um resfriamento do sistema até o ponto B. O objetivo desse processo é induzir a nucleação e o crescimento dos cristais de hidrato de gás. O resfriamento também tem como consequência a contração do gás (KAKITANI, 2014). No ponto D, não há formação de hidratos, pois a nucleação dos hidratos é um processo estocástico, ou seja, uma coleção de variáveis, utilizadas para estudar a evolução de fenômenos ou sistemas ao longo do tempo. No caso da nucleação dos hidratos dentre as variáveis estão, a taxa de resfriamento, o grau de subresfriamento, a história da água (denominado efeito memória), a presença de impurezas e

a metaestabilidade do sistema (SLOAN e KOH, 2008). Enquanto isso, no ponto B é observado a formação dos hidratos, pois nesse ponto as condições do sistema (pressão e temperatura) são mais favoráveis.

Entre os pontos B e C há uma queda de pressão significativa, em que ocorrem a formação e crescimento dos hidratos, pois é nessa fase que acontece a oclusão das moléculas de gás natural nas estruturas cristalinas dos hidratos. O último processo, é representado pela reta C-D, onde ocorre a dissociação dos hidratos. No ponto D, todos os hidratos do sistema foram dissociados, esse ponto marca as condições de equilíbrio do hidrato. O experimento da Figura 2.6 é então repetido diversas vezes, modificando as condições iniciais de pressão e temperatura. Para cada condição inicial selecionada, será obtido um ponto de equilíbrio de fases diferentes (ponto D). Depois são coletados todos os pontos de equilíbrio e plotado um diagrama de pressão versus temperatura, construindo uma curva de equilíbrio de fases, como a da Figura 2.7 (KAKITANI, 2014).

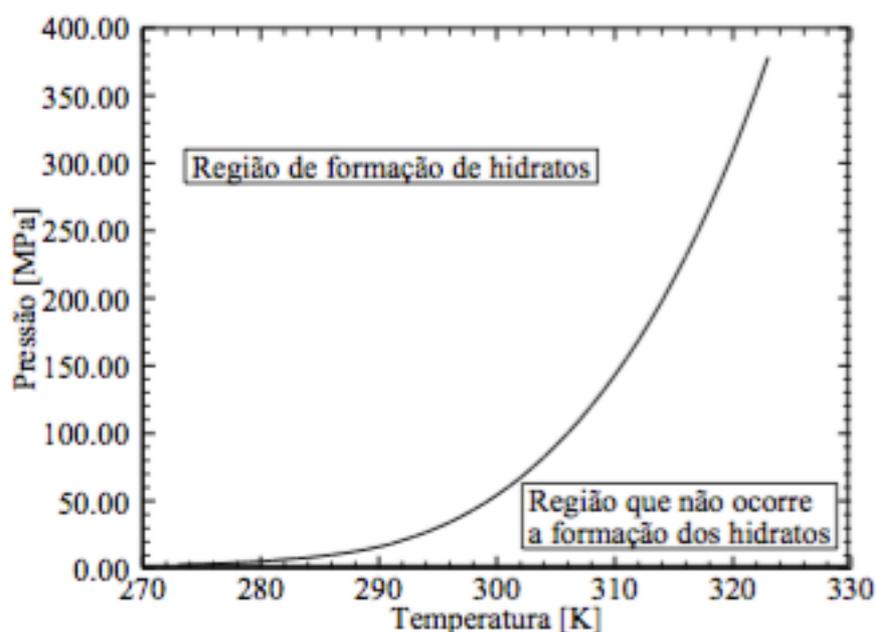


Figura 2.7 Diagrama de fases de hidratos de metano.

(Fonte: KAKITANI, 2014)

Nesse novo diagrama é clara a divisão entre as regiões onde há formação de hidratos e a região onde não há formação dos mesmos. A curva que divide as duas regiões, é a curva deslocada por inibidores termodinâmicos a fim de impedir a formação de hidratos.

Por meio do método isocórico, as condições de equilíbrio são determinadas utilizando medidas de temperatura e pressão, nenhuma observação visual ou complexos cálculos são necessários, e ele resulta em uma determinação confiável dos dados de dissociação de hidratação. Outro benefício do método isocórico, é a ampla gama de temperaturas e pressões que a técnica é aplicável, com apenas uma quantidade pequena de fluido, pois não são necessárias alterações de volume. Além disso, esse método é adequado ao controle automatizado de experimentos (SLOAN e KOH, 2008).

O método isotérmico tem o funcionamento similar ao isocórico, porém a pressão da célula de equilíbrio é monitorada como função do volume do sistema, enquanto a temperatura é mantida constante. Para a formação do hidrato de gás, a pressão da célula é aumentada gradualmente. Após a formação do hidrato dá-se início o decréscimo da pressão até a dissociação completa do hidrato, e a pressão no momento em que ocorre a dissociação total dos hidratos, é registrado como o ponto de equilíbrio de fases (HASHEMI, 2015). Nos laboratórios de pesquisa atuais, a temperatura de operação é escolhida como a menor possível para induzir a nucleação rápida dos hidratos, permanecendo um pouco acima da temperatura de congelamento da água, para evitar a formação da gelo (SA *et al.*, 2013).

Outra metodologia para obtenção de dados experimentais é mostrado na Figura 2.8, para um sistema agitado, operando a pressão e temperatura constante. Para que seja possível manter a pressão constante à medida que os hidratos se formam com o tempo, gás continua a ser adicionado ao reservatório, o que é representado no eixo das abscissas da Figura 2.8. A taxa de consumo de gás corresponde a taxa de formação de hidratos. O tempo de indução é denotado pelo ponto 1, enquanto o período de crescimento denotado pelo ponto 2, é considerado análogo ao período de crescimento catastrófico entre B e C, visto anteriormente na Figura 2.6. Conforme a água limitada é consumida com a formação dos hidratos, a inclinação do consumo de gás diminui com o tempo, o que pode ser observado entre os pontos 3 e 4 na Figura 2.6. O fenômeno de dissociação dos hidratos não é observado nesse tipo de experimento (SLOAN, 1998).

É interessante notar a diferença fundamental entre os fenômenos de dissociação e formação (observados na Figura 2.6). De acordo com a segunda Lei da Termodinâmica um sistema sempre buscará a condição onde há maior desordem, ou seja, a maior entropia possível. A natureza dos cristais de hidrato é de extrema ordem molecular, por isso a formação desses sólidos é dificultada por um longo período metaestável. Por outro lado, as fases líquida e gasosa se encontram associadas desordenadamente a um nível molecular, sabendo que a entropia sempre favorece a desordem por ordem, o processo de dissociação

ocorre relativamente rápido. Percebe-se que é inerente do sistema, devido as propriedades entrópicas, a passagem da fase mais ordenada (hidrato) para a menos ordenada (líquido e gás). (SLOAN, 1998).

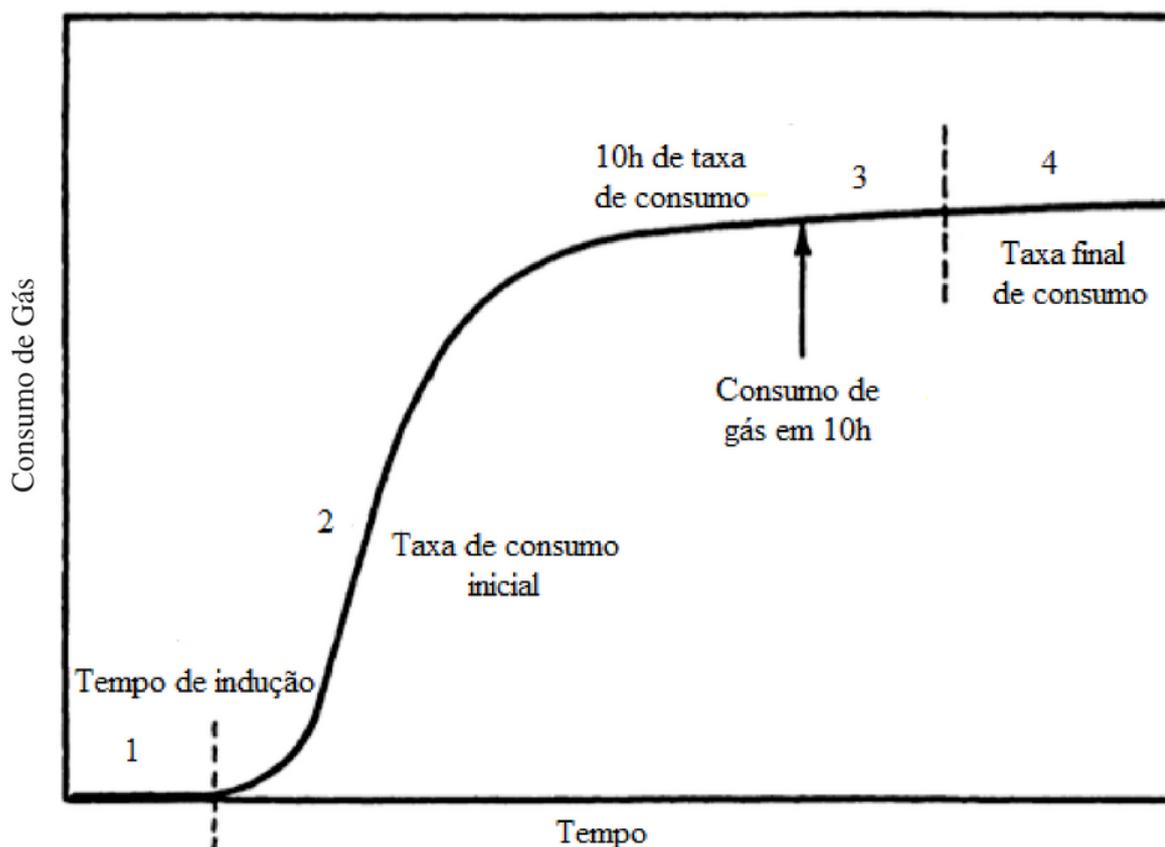


Figura 2.8 Diagrama de Consumo de gás vs Tempo de formação do hidrato.
(Fonte: Lederhos *et al.*, 1996)

2.4 TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

Segundo Sandler (2010), objetivo da termodinâmica estatística é permitir que seja possível fazer previsão sobre as propriedades macroscópicas de um sistema tais como capacidade calorífica e equações de estado, utilizando-se apenas de informações microscópicas (ou moleculares) da natureza do sistema (SANDLER, 2010).

Na termodinâmica estatística sistemas macroscópicos são vistos como “funções somas”, ou seja, o valor para todo o sistema é igual à soma das funções equivalentes para partes pequenas do sistemas. Por exemplo, a energia de todo o sistema é a soma das energias

das pequenas parte do corpo. Devido a propriedade denominada independência estatística das pequenas partes do sistema (microscópicas), as funções de soma possuem valor quase constante na hipersuperfície de energia (SINGH, 2011).

Em outras palavras, para um número extremamente grande de microestados, o macroestado do sistema é o mesmo. Somente microestados muito excepcionais (“estados ruins”), com probabilidade fantásticamente pequena, apresentam comportamento não típico (SINGH, 2011).

Finalmente, a termodinâmica estatística baseia-se na ideia de que o estado de equilíbrio de um meio termodinâmico é o estado macroscópico que corresponde ao estado microscópico mais provável. E o resultado da termodinâmica estatística, assim como o da clássica, são aplicáveis somente às configurações de equilíbrio (TIEN e LIENHARD, 1971).

2.4.1 O modelo de van der Waals-Platteeuw

O modelo de van der Waals e Platteeuw foi desenvolvido em 1959 e é de extrema relevância no estudo de sistemas contendo hidratos de gás natural, sendo usado em diversas pesquisas recentes. Este modelo é baseado na adsorção gasosa de Langmuir para representar as propriedades termodinâmicas dos clatratos (VAN DER WAALS e PLATTEEUW, 1959). A base do modelo considera os hidratos como solução sólida, cujas quatro hipóteses são fundamentais:

I. Uma cavidade da estrutura cristalina pode conter apenas uma única moléculas do soluto.

II. Não existe interação entre moléculas de soluto.

III. Os efeitos quânticos são negligenciados, deste modo, os métodos da estatística clássica se aplicam.

IV. A contribuição das moléculas convidadas (soluto) para a energia livre é independente da maneira como as mesma ocupam as cavidades da estrutura cristalina, assim, tais moléculas não distorcem a rede hospedeira (VIDAL, 2003).

Como resultado de tal modelo, têm-se a expressão que permite o cálculo da fugacidade da água na fase hidrato (Equação 2) (GALICIA-ANDRÉS e MEDEIROS, 2016).

$$f_w^H = f_w^{EH} \exp\left(-\frac{\Delta\mu_w}{RT}\right) \quad (2)$$

O modelo de Van der Waals Platteeuw também permite o cálculo de uma estimativa da mudança no potencial químico da água, que ocorre durante o processo de inclusão das

moléculas convidadas nas cavidades da estrutura cristalina (Equação 3) (GALICIA-ANDRÉS e MEDEIROS, 2016).

$$\Delta\mu_w = \mu_w^{EH} - \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{jm}) \quad (3)$$

Em que μ é o potencial químico, o subscrito w indica água (*water*), os sobrescritos H e EH referem-se a hidrato e hidrato vazio, respectivamente. Finalmente, n_m representa o numero de cavidades da classe m por molécula de água. Para hidratos do tipo sI, $n_1 = \frac{1}{23}$ e $n_2 = \frac{3}{23}$, enquanto para estruturas do tipo sII, $n_1 = \frac{2}{17}$ e $n_2 = \frac{1}{17}$. q_{jm} é a ocupação de moléculas j em cavidades do tipo m (GALICIA-ANDRÉS e MEDEIROS, 2016).

A relação de adsorção de Langmuir (Equação 4) fornece a ocupação das cavidades da estrutura cristalina do hidrato, assumindo sempre que só é permitido uma molécula em cada cavidade. A teoria de Langmuir, de 1916, é o modelo de adsorção adotado por van der Waals e Platteew, o qual os clatratos obedecem. Essa teoria fundamenta-se originalmente em três suposições:

- I. Existe um número definido de sítios.
- II. A adsorção ocorre até a forma de uma monocamada.
- III. Cada sítio pode comportar apenas uma molécula.
- IV. Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$\theta_{mj} = \frac{C_{mj} f_j}{1 + C_{mj} f_j} \quad (4)$$

Na relação acima f é a fugacidade que deve ser calculada por meio de uma equação de estado, e C_{mj} são as constantes de Langmuir para para o tipo de cavidade m e a molécula convidada j .

É importante ressaltar que tanto na teoria de Langmuir, quanto no modelo de van der Waals Platteew, supõe-se que quando um sítio na superfície do adsorvente é ocupado por uma molécula, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer naquele sítio, o que implica uma estequiometria 1:1 (SILVA, 2005). Entretanto em pesquisas atuais foram encontrado casos (em condições de pressão e temperatura incomuns) onde mais de uma molécula de gás natural ocupava um respectivo sítio do adsorvente. Isso obriga a modificações nos modelos para melhores resultados, como será discutido posteriormente.

As propriedades termodinâmicas dos hidratos de gás podem ser previstas a partir da teoria da solução sólida ideal apresentada por van der Waals e Platteeuw (1959). Entretanto,

em tal publicação, os autores conceberam a ideia de cada cavidade como uma gaiola esférica com capacidade de conter apenas uma molécula de gás. Somente foram permitidas no modelo de 1959 interações de água-gás, sendo tais interações descritas pelo potencial de Lennard-Jones 12-6 (LJ 12-6) (AVLONITIS, 1993). Porém, o trabalho de Mckoy e Sianoglu (1963), demonstrou que a aplicação do potencial de Kihara com um núcleo esférico produz melhores previsões de pressões de dissociação dos hidratos.

Ao se utilizar o potencial de Lennard-Jones usado por van der Waals e Platteeuw (1959), para calcular o campo de força na cavidade, são obtidos resultados satisfatórios para pressão de dissociação de gases monoatômicos e para a molécula de CH_4 (que apresenta geometria quase esférica). Porém, são encontrados grandes erros para certas moléculas não esféricas, como CO_2 e C_2H_6 , as quais que estão presentes na composição do gás natural (MCKOY E SIANOGLU, 1963).

O potencial Kihara atribui um núcleo a cada molécula. Portanto, inclui o efeito do tamanho finito das moléculas e suas interações. Esse potencial fornece coeficientes viriais (de segundo termo), de acordo com valores experimentais para diversos gases, não apenas esféricos, tais como: CO_2 , C_2H_4 e C_2H_6 . O núcleo de uma molécula diatômica homopolar é definido, pelo potencial Kihara, como o segmento de linha entre os núcleos. O núcleo de outra moléculas é especificado de maneira semelhante como, por exemplo, a distância C-C em C_2H_4 (MCKOY E SIANOGLU, 1963).

A grande melhoria no cálculo de propriedades de hidratos com uso do modelo de Van der Waals-Platteeuw, ao ser acoplado como parâmetro o potencial Kihara, vem do fato que o mesmo leva em consideração o tamanho e a forma da molécula. Isso fornece melhores pressões de dissociações, pois tais cálculos são muito sensíveis aos parâmetros intermoleculares.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DE MODELOS DE FORMAÇÃO DE CLATRATOS

A fim de prever a temperatura e a pressão em que os hidratos de gás natural se formam, é impraticável fazer experimentos para cada composição de misturas gasosas. Portanto, o desenvolvimento de modelos preditivos confiáveis é de extrema importância. Durante as últimas décadas, muitas tentativas exitosas foram feitas nesse campo. Neste capítulo são apresentados alguns desses modelos em forma cronológica, de forma que se possa observar a evolução dos modelos ao longo dos anos.

Na seção 3.1 têm-se os modelos desenvolvidos para os álcoois e glicóis, assim como uma breve revisão da importância do metanol como o primeiro aditivo a ser usado como inibidor de hidrato de gás natural. Na seção 3.2 apresenta-se a inclusão dos sais nos modelos de predição de formação de hidratos, juntamente com o mecanismo de inibição promovido pelas soluções eletrolíticas, a partir da dissociação dos íons. Iniciando a abordagem de inibidores mais atuais, a seção 3.3 contém informações sobre os inibidores de baixa dosagem (inibidores cinéticos e antiaglomerantes), além de dados experimentais atuais comprovando a eficiência destes. A seção 3.4 continua a abordar inibidores recentes, discutindo os líquidos iônicos como compostos com capacidade de inibição e sua viabilidade. A seção 3.5 traz os líquidos iônicos e outras classes de inibidores como sinergistas, capazes de otimizar a operação de inibição pelo fenômeno do sinergismo, explicando como ele ocorre. Finalmente, na seção 3.5, tem-se uma breve revisão das modelagens atuais para o cálculo do equilíbrio termodinâmico dos hidratos de gás natural com adição de inibidores, incluindo modelos muito empregados na indústria do petróleo, como SAFT.

3.1 A INFLUÊNCIA DOS ALCÓOIS E DOS GLICÓIS

Uma das tecnologias mais adotadas pelas indústrias de petróleo e gás até meados dos anos 2000 para a inibição dos hidratos de gás natural consistia na introdução de metanol (inibidor termodinâmico) nas tubulações. O metanol é mundialmente conhecido como um anticongelante quintessencial. Ele altera as condições termodinâmicas da solução aquosa, afim de suprimir ou retardar a formação de uma fase sólida, como os hidratos (SHIN *et. al.* 2013).

Como um representante da classe dos inibidores termodinâmicos, seu método de ação é impedir a formação dos hidratos, deslocando a curva de equilíbrio, como discutindo anteriormente. Recentemente, essa classe de inibidores está perdendo espaço devido ao seu custo e à grande quantidade (em massa) necessária para inibir os hidratos de gás natural. Com isso, as indústrias de gás natural afastam-se de evitar a formação dos hidratos e inclinam-se para o gerenciamento de riscos, seguindo uma filosofia que permite a formação dos hidratos, mas impede sua aglomeração com outros tipos de aditivos (ERFANI *et al.*, 2014).

Koh *et al.* (2002), apresentaram dados referentes a aspectos econômicos da exploração de campos em águas ultra profundas, em que a concentração de inibidor necessária para evitar a formação dos hidratos é intensificada criticamente com o aumento da profundidade, alcançando concentrações que ultrapassam 60% em peso.

O trabalho de Koh *et al.* (2002), o qual abordou o uso do metanol, demonstrou o quão grande é esse gasto. Nesse estudo, a solubilidade da água no reservatório de gás era de 5,57kg por 1000 m³, a 105,5 °C e 33 MPa. Foi considerada uma taxa de fluxo de gás de 5,66. 10⁶ m³ por dia, e o teor de água é 3,155. 10⁴ kg por dia. É necessário 0,65kg de metanol para cada quilo de água, ou seja, a quantidade de metanol requerida para evitar a formação dos hidratos de gás natural são 2,4. 10⁴ l por dia. O custo do metanol, quando o estudo foi feito (2002), era US\$ 0,56 por litro (KOH *et al.*, 2002).

Conclui-se que seriam gastos cerca de 5 milhões de dólares por ano apenas com inibição de hidratos no “minicampo” de extração de gás natural montado para a pesquisa. O que é um valor considerável que não passaria despercebido. Devido a isso, as companhias de petróleo e gás natural vêm desenvolvendo tecnologia de inibição com aditivos químicos denominados de “baixa-dosagem”. Incluem-se nessa categoria os inibidores cinéticos e anti-aglomerantes (KOH *et al.*, 2002).

Entretanto, os inibidores termodinâmicos permanecem sendo os mais aplicados quando se trata de inibição de hidratos de gás natural. Logo, uma alternativa encontrada para os problemas com metanol foi sua substituição pelo etileno glicol (EG). Ambos os compostos têm o mesmo princípio de inibição, permitindo que a maioria dos modelos de previsão de inibição, sejam aplicáveis na modelagem tanto um, quanto do outro (COVINGTON *et al.*, 2006).

O EG tem preço muito superior quando comparado ao metanol (até 3 vezes maior). Porém, com o aumento no fluxo de gás natural, a injeção do etileno glicol se torna mais viável economicamente, uma vez que ele tem a propriedade de regeneração ao final da processo de

inibição, enquanto o metanol não tem a mesma capacidade de regeneração (COVINGTON, *et al* 2006).

Mesmo que atualmente o metanol não esteja em seu auge como inibidor de hidrato de gás natural, é irrefutável a sua importância ao longo das décadas para o avanço de modelos e correlações termodinâmicas nesse campo. Com seu uso extensivo no passado, o metanol encontra-se até hoje entre os inibidores com a biblioteca de dados experimentais mais completa, o que é de imensa ajuda para o cálculo de parâmetros durante a modelagem.

Prausnitz e Anderson (1986) afirmaram que até aquele momento não existia na literatura uma correlação termodinâmica multifásica-multicomponente consistente para a modelagem dos hidratos de gás natural. Foi então proposto por esses autores um método para prever a quantidade de inibidor necessária para prevenir a formação de hidratos, baseando-se em modelos da termodinâmica estatística (moleculares) e em uma estrutura computacional.

Em seu trabalho, Prausnitz e Anderson (1986) utilizaram para o cálculo das fugacidades da fase gasosa uma modificação da equação de Redlich-Kwong, enquanto para o cálculo das fugacidades dos componentes condensados foi utilizada uma versão modificada da equação UNIQUAC, na qual os parâmetros de energia de interação variam linearmente com a temperatura. Logo, no cálculo das fugacidades de componentes em condições supercríticas foi aplicada a Lei de Henry. A escolha de tais equações deve-se ao sucesso das mesmas, em representar equilíbrio composto por água-metanol-gás.

Finalmente, para o cálculo da fase hidrato foi utilizada a teoria de van der Waals Platteeuw. Como discutido na seção 2.4.1, essa teoria que foi fundamentada na termodinâmica estatística e se encontra como pilar quando o objetivo é o cálculo da fugacidade de hidratos. A teoria de Van der Waals Platteeuw, em 1986, já tinha sido extensamente usada por renomados autores no campo dos hidratos de gás natural e termodinâmica, como nos trabalhos de Parrish e Prausnitz (1972), Sloan *et al.* (1976), Ng e Robinson (1976), Holder *et al.* (1980) e Mentem *et al.* (1981).

De acordo com a termodinâmica, no equilíbrio a fugacidade (f) de um componente é a mesma em qualquer uma das fases. Escrevendo essa igualdade, considerando todas as fases e componentes necessários para a formação de um hidrato de gás natural, obtêm-se a seguinte equação:

$$f_i^G = f_i^{L1} = f_i^{L2} = f_i^{H1} = f_i^{H2} = (f_w^\infty) \quad (6)$$

em que G representa gás, L1 a água na fase líquida, L2 os hidrocarbonetos na fase líquida, H1 e H2 para os hidratos de estrutura SI e SII, respectivamente. Finalmente, α representa água na fase sólida (gelo). Para solucionar a equação e ter-se a obtenção da pressão na qual o hidrato começa a se formar, é necessário ser fornecida uma temperatura, uma composição geral da mistura, assim como expressões para o cálculo das fugacidades em cada fase (PRAUSNITZ E ANDERSON, 1986).

A equação do equilíbrio é comum na grande maioria de publicações para modelos e correlações de predições de hidratos. Contudo, a partir desta equação, cada artigo segue um caminho distinto para sua modelagem, incluindo escolhas das equações de estado (modelos) usadas para cada fase presente no equilíbrio, os parâmetros e até a composição de gás natural do sistema modelado.

Seguindo o trabalho de Prausnitz e Anderson (1986), para melhor ilustrar o processo de desenvolvimento de uma correlação termodinâmica, tem-se a composição do gás natural usada para a modelagem, que inclui: nitrogênio, metano, etano, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, dióxido de carbono e sulfato de hidrogênio. Um ponto de extrema importância é observar os limites onde o modelo pode ser aplicado, nesse caso, é na faixa de temperatura de 220 a 320 K e em pressões até 50 MPa.

O próximo passo no desenvolvimento do modelo/correlação termodinâmica, é o cálculo dos parâmetros, baseado em correlações e dados existentes na literatura. Prausnitz e Anderson (1986) usaram para o cálculo de parâmetros da fugacidade na fase gasosa, a expressão de Chueh e Prausnitz (1967), seguida da expressão de Santis *et al.*, (1974), para calcular a contribuição tanto de moléculas polares e não polares.

Para o cálculo da fugacidade da fase líquida, Prausnitz e Anderson (1986) assumiram que os parâmetros binários de energia de interação UNIQUAC variavam linearmente com a temperatura. Esses parâmetros binários foram obtidos através de dados de equilíbrios vapor-líquido (ELV) e líquido-líquido (ELL) apropriados. Os autores chamam atenção para importância na obtenção dos parâmetros para o sistema água-metanol na fase líquida, pois a fugacidade da água nessa fase é a chave para determinar a quantidade de inibidor necessária para evitar a hidratação.

Finalmente, para o cálculo da fugacidade da fase hidrato, Prausnitz e Anderson (1986) utilizaram a expressão de van der Waals-Platteeuw, modificada por Parrish e Prausnitz (1972). O cálculo dos parâmetros nessa fase é distinto das demais, pois como foi mostrado por McKoy e Sinanoglu (1963), uma soma de todas as interações gás-água dentro da cavidade,

produz uma função do potencial celular esfericamente simétrico em termos de parâmetros Kihara.

Os resultados da correlação termodinâmica apresentada pelos autores pode ser observada nas Figuras 3.1 e 3.2 a seguir. Foi considerado que a correlação tinha boa concordância com os dados experimentais. Porém, para o propano e o dióxido de carbono discrepâncias são observadas, devido a diversos fatores segundo Prausnitz e Anderson (1986). Primeiro, para alguns sistemas, os parâmetros Kihara obtidos a alta temperatura foram utilizados para cálculos de equilíbrio a baixa temperatura. Segundo, os parâmetros UNIQUAC baseados em alta temperatura foram extrapolados para baixa temperatura.

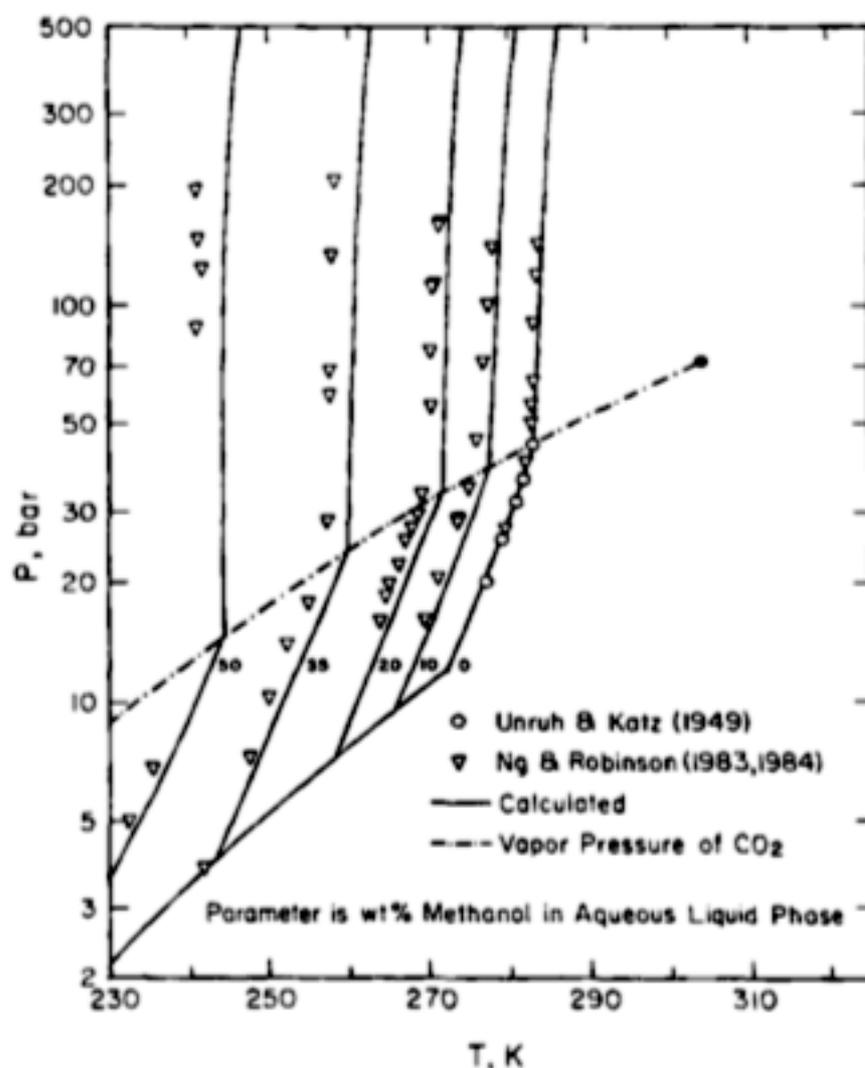


Figura 3.1 – Inibição de hidrato de dióxido de carbono por metanol.

(Fonte: Prausnitz e Anderson, 1986)

E finalmente, os parâmetros UNIQUAC foram utilizados para sistemas multicomponentes, considerando que não foram criados para tal situação. Para o

aperfeiçoamento da correlação proposta por Prausnitz e Anderson (1986), deve ser feito a utilização de correções empíricas para os sistemas multicomponentes. Contudo, tais correções devem ser feitas com cautela, pois extrapolações podem não ser confiáveis (PRAUSNITZ E ANDERSON, 1986).

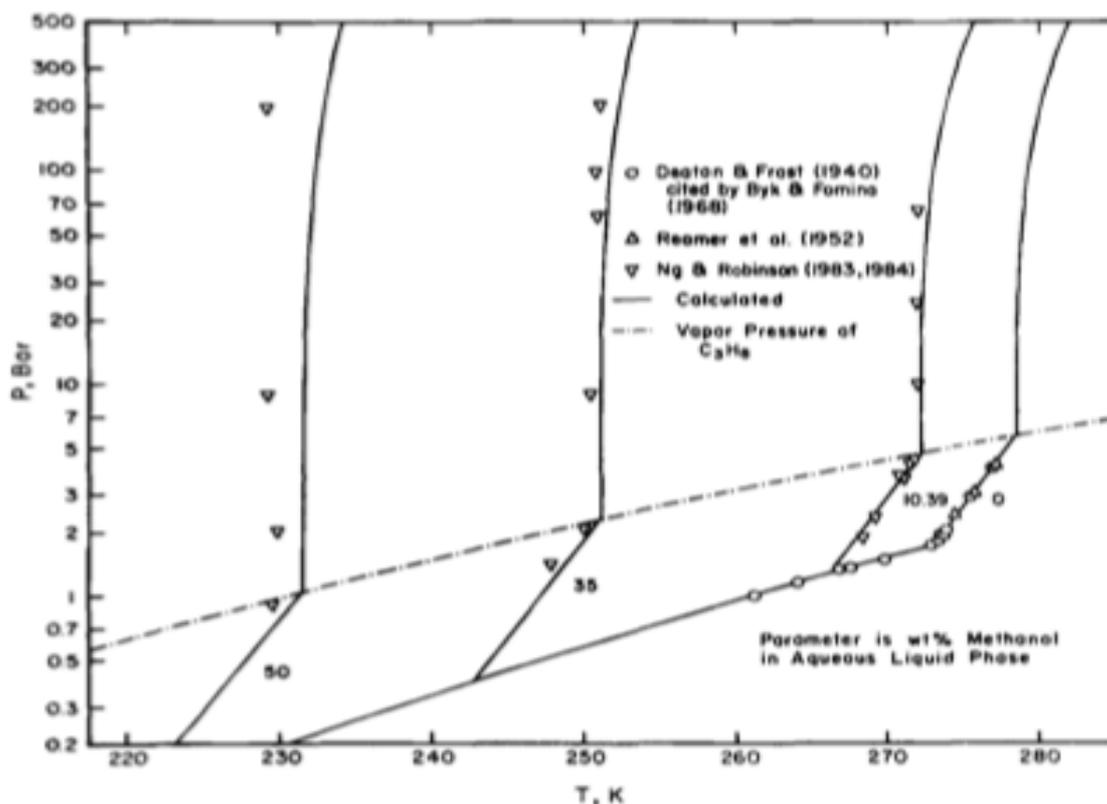


Figura 3.2 - Inibição de hidrato de propano por metanol.

(Fonte: Prausnitz e Anderson, 1986).

A análise do motivo das discrepâncias é de imensa importância no meio acadêmico, pois permite que trabalhos futuros corrijam tais erros e consigam criar um modelo melhor. Entretanto, um ajuste exato dos dados experimentais é limitado pelos resultados da teoria de van der Waals-Platteeuw, pois como citado, ela é o pilar do cálculo dos hidratos. Porém, quando o artigo de Prausnitz e Anderson (1986) foi publicado esta teoria ainda não havia sido modificada para se ajustar em sistemas multicomponentes.

Logo após o trabalho de Prausnitz e Anderson (1986), continuaram a ser publicados artigos de modelagem para inibição da formação de hidratos de gás natural utilizando o metanol, devido a seu grande uso na indústria e sua substancial base de dados experimentais, dentre os quais pode-se relatar os trabalhos a seguir.

Du e Guo (1990), utilizaram a equação de Peng-Robinson (PR) e a teoria de aleatória e não aleatória de Mollerup's (RNR) para descrever o equilíbrio de fase altamente polar do sistema metanol-água-gás, sob pressão. Combinadas com a versão simplificada do modelo de

equilíbrio de hidratos de Holder-John (teoria de van der Waals-Platteeuw refinada por John *et al.*, (1985)). Du e Guo (1990), ainda compararam seu modelo ao de Prausnitz e Anderson (1986), desenvolvido dois anos antes, e ressaltaram uma melhoria, devido ao emprego do modelo de Holder-John, que forneceu mais flexibilidade à modelagem. Isso permitiu que o modelo criado pelos dois autores em 1988 fosse utilizado para outros compostos puros da mesma natureza.

Englezos *et al.* (1991) desenvolveram um modelo de inibição na presença de metanol, utilizando a equação de estado Trebble-Bishnoi para as fases de vapor e líquido, e o modelo de Van der Waals-Platteeuw (com os parâmetros de Kihara), aplicado para o cálculo da fugacidade da fase hidrato. O modelo de Englezos *et al.* (1991) foi considerado de extrema simplicidade, devido ao uso de apenas uma equação de estado. Entretanto, a modelagem só foi provada termodinamicamente consistente para metanol na faixa de temperatura de 260 a 300 K com pressões até 50 MPa (ENGLEZOS *et al.*, 1991).

Tavasoli *et al.* (2011), usaram a equação de estado de Elliott-Suresh-Donohue (ESD) para prever as condições de formação de hidratos na presença e ausência de inibidores termodinâmicos. A equação de estado ESD foi acoplada ao modelo van der Waals-Plattew a fim de modelar a fase hidrato através da abordagem ϕ - ϕ (método de isofugacidade que permite que ambas as fases sejam modeladas pela mesma equação de estado) de modo que a mesma EdE descreve o comportamento de todos os componentes fluidos. Os autores usaram uma composição de gás natural próxima a real, contendo metano, etano, propano, nitrogênio, dióxido de carbono, n-butano e iso-butano e os inibidores termodinâmicos testados foram metanol, etanol e monoetilenoglicol (MEG) (TAVASOLI *et al.* 2011).

Galicia-Andrés e Medeiros (2016), desenvolveram um modelo de inibição voltado aos glicóis (metanol, etanol, etilenoglicol e trietilenoglicol), combinando o modelo de van der Waals-Platteeuw com a equação de estado *cubic two-state* (CTS), apresentada por Medeiros and Téllez-Arredondo em 2008, que combina a EdE de Soave-Redlich-Kwong com modelo *two-state association*, a fim de incluir a contribuição das ligações de hidrogênio. Enquanto o modelo van der Waals-Plattew é responsável pela modelagem da fase hidrato, a EdE CTS é responsável pela modelagem das fases fluidas (gás e líquido). Os autores validaram seu modelo para hidratos de metano, propano e etano (GALICIA-ANDRÉS e MEDEIROS, 2016).

Com o crescimento exponencial de publicações na área de hidratos de gás natural, como apresentado na figura 1.1, em poucos anos, os modelos mudaram radicalmente, e passaram a incluir em seu alcance de aplicação o maior número de compostos possíveis. Eles

passaram de correlações que funcionavam apenas para o metanol ou glicóis, e evoluíram para modelos robustos capazes de incluir a inteira classe dos inibidores termodinâmicos.

3.2 A INFLUÊNCIA DOS ELETRÓLITOS NA INIBIÇÃO DE HIDRATOS

Soluções eletrolíticas são inibidores inorgânicos, em contraste com o metanol e glicóis mencionados no capítulo anterior, mas também possuem grande capacidade de inibição de hidratos de gás natural. Os solventes mais populares são o cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de lítio. Existe uma gama de soluções eletrolíticas com eficácia comprovada. Porém, é necessário o conhecimento exato da influência de um eletrólito individual para que se possa estimar corretamente as condições de formação de hidratos de gás natural na presença dos mesmos. Assim, cada solução eletrolítica possui particularidades que devem ser levadas em consideração. Por exemplo, o cloreto de sódio é utilizado com frequência devido sua eficácia como inibidor. Todavia a corrosividade de sua solução diluída restringe suas aplicações sob muitas condições (SAW *et al.*, 2014).

A entalpia de dissociação dos hidratos na presença de sais é um parâmetro muito importante para o desenvolvimento de uma tecnologia adequada, tanto para evitar a formação de hidratos nas tubulações durante o transporte, quanto para exploração de hidratos de gás natural. Trabalhos relevantes sobre esse tema são os trabalhos de Kamath e Godbole (1987); Moridis (2003); Dill *et al.* (2005); Firoozabadi e York (2009). A partir da observação de tais autores, verificou-se que comportamento de equilíbrio dos hidratos de gás possuem natureza muito complexa, sendo dependentes da pressão, temperatura, tipo de sais, concentrações de sais e composição do gás natural.

Para compreender o efeito dos sais como inibidores de um modo genérico, será utilizado o trabalho experimental de Saw *et al.* (2014), como guia. Durante o trabalho, os autores focaram na observação dos sais cloreto de sódio e cloreto de cálcio na formação e dissociação do hidrato de metano. Foram realizados experimentos com diferentes concentrações dos sais, para melhor compreensão de seus respectivos comportamentos. Também foi feita uma tentativa de investigação do comportamento do consumo de gás durante a formação de hidrato e determinação da entalpia de dissociação dos hidratos de metano na presença dos sais mencionados.

Quando os eletrólitos são adicionados ao sistema, o sal ioniza em solução e interage com os dipolos das moléculas com uma ligação iônica, que são muito mais fortes que as ligações de hidrogênio ou as forças de Van der Waals, responsáveis pela aglomeração ao redor do soluto polar da molécula. Como efeito secundário, tal agrupamento também causa uma diminuição na solubilidade de moléculas formadoras de hidratos na água. Esse fenômeno recebe o nome de “*salting-out*”. O agrupamento de íons, juntamente com o “*salting-out*”, formam uma combinação que exige um sub-resfriamento substancialmente maior para superar as mudanças estruturais causadas e haver a formação de hidratos (SAW *et al.*, 2014; ATIK *et al.*, 2006; TOHIDI-KALORAZ, 1995).

O resultado da adição do NaCl e CaCl_2 no deslocamento da curva de dissociação dos hidratos pode ser observado na Figura 3.3. A presença desses sais na água, demonstrou a capacidade dos mesmos em diminuir a estabilidade dos hidratos gasosos, o que também tinha sido observado em trabalhos renomados como Katz *et al.* (1959); Dholabhai *et al.* (1991); Bishnoi e Dholabhai. (1993) e Porz *et al.* (2010).

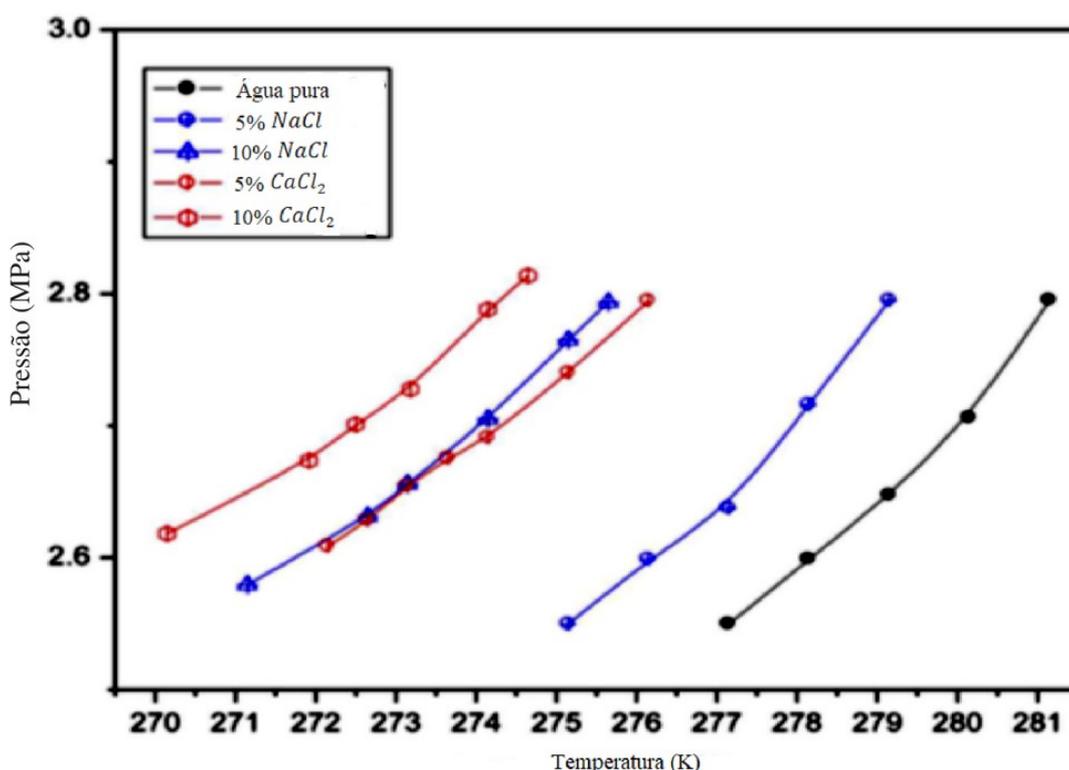


Figura 3.3 - Efeito do NaCl e CaCl_2 no equilíbrio de fases dos hidratos de metano.

(Fonte: Saw *et al.* 2014)

Os sais apresentam um efeito óbvio na formação e dissociação de hidratos. A pressão de equilíbrio na presença de NaCl e CaCl_2 é significativamente maior quando comparada à

pressão de equilíbrio da água pura. O CaCl_2 apresentou maior eficiência de inibição em ambas concentrações. Isso ocorre pois o íon de cloreto de cálcio é menor, o que causa maior atração com as moléculas de água, seguindo a Lei de Coulomb (SAW *et al.*, 2014; OHTAKI e RADNAI, 1993).

Outro teste capaz de comprovar a eficácia dos sais como inibidores é o consumo cumulativo de gás e os resultados experimentais são mostrados na Figura 3.4, de forma comparativa. Pela interpretação da Figura 3.4, observa-se que os tempos de indução aumentam com o aumento da concentração de sais, como esperado, e comprova a melhor eficiência do cátion bivalente Ca^{2+} como inibidor. Considerando que o papel dos inibidores termodinâmicos, como sais, é inibir a formação de hidratos e não prevenir, o consumo de gás será dependente apenas do tempo (SAW *et al.* 2014).

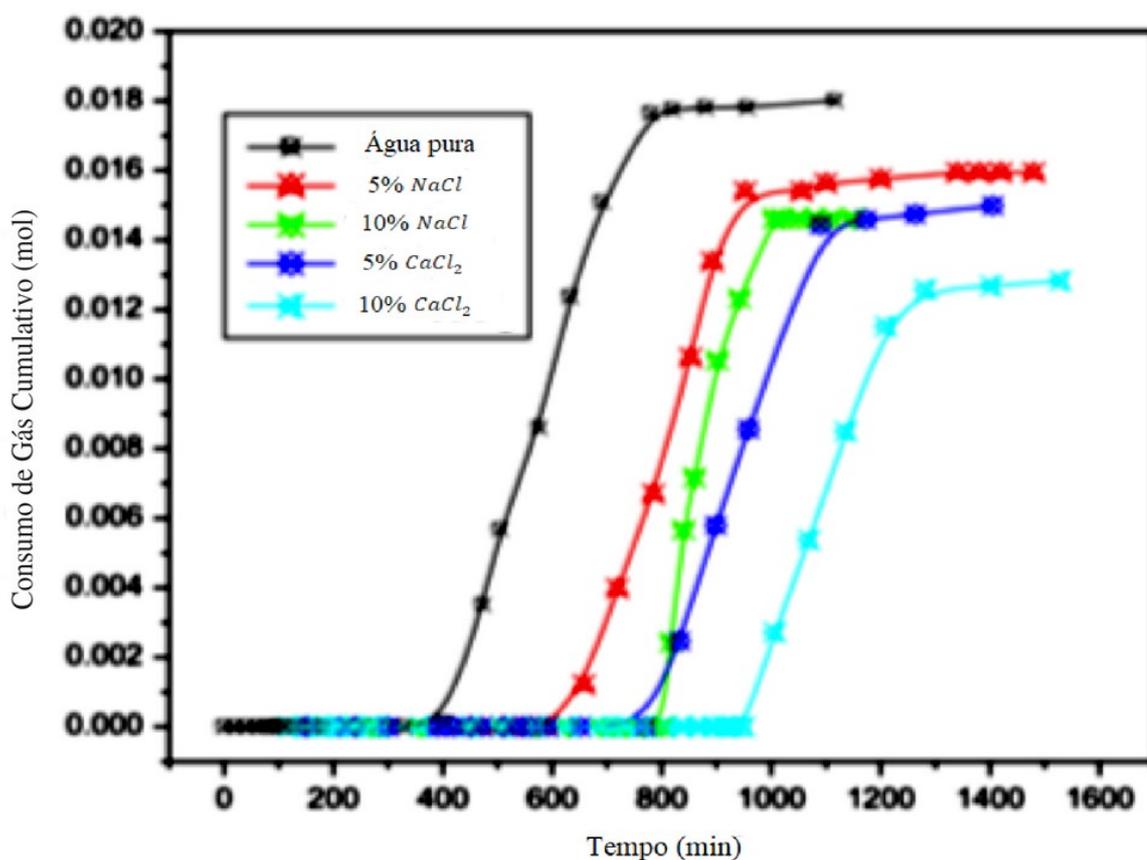


Figura 3.4 - Taxa de consumo de gás durante a formação de hidrato de metano.

(Fonte: Saw *et al.* 2014)

Com o mecanismo e eficiência das soluções de eletrólitos demonstradas, o próximo passo é a apresentação da modelagem de tais soluções. Novamente será usado um trabalho como guia, em que será apresentado como funciona a construção de um modelo para inibição utilizando sais e suas propriedades. Tohidi *et al.* (2005) modelaram nove sais distintos, assim

como suas misturas, a fim de criar um modelo termodinâmico em que uma equação de estado foi combinado com o termo Debye-Huckel eletrostático modificado, com um parâmetro ajustado.

No trabalho, a fugacidade de cada componente nas fases de vapor, líquida (composta por hidrocarbonetos) e a fase aquosa livre de sais, foram calculadas pelos autores pela equação de estado de Patel e Teja (VPT) modificada por Valderrama (1990) com as regras de misturas *Non Density Dependent* (NDD) de Avlonitis *et al.* (1991). A mesma abordagem também foi aplicada utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR) com regras de mistura clássicas devido a sua popularidade na indústria de petróleo e gás natural.

A fase de água com sais (solução eletrolítica) foi modelada com ambas equações de estado, Patel e Teja e Peng-Robinson, combinada com o termo eletrostático de Debye-Huckel, usando apenas um parâmetro de interação entre sais e água. Os nove sais escolhidos por Tohidi *et al.* (2005) foram, NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄, NaF, NaB, MgCl₂, SrCl₂ e BaCl₂ (TOHIDI *et al.* 2005).

A fugacidade de um sólido pode ser rigorosamente calculada corrigindo a fugacidade de saturação na mesma temperatura por um fator exponencial, conhecido como fator de Poynting. Essa técnica foi aplicada pelos autores para calcular a fugacidade do gelo presente no equilíbrio. Finalmente, a fugacidade da fase hidrato foi calculada através da teoria de Van der Waals-Platteeuw e os parâmetros potenciais Kihara (TOHIDI *et al.* 2005).

Além da modelagem de soluções eletrolíticas simples, Tohidi *et al.* (2005) desenvolveram um modelo que contempla soluções eletrolíticas mistas. Para isso, o modelo necessita de uma extensão para lidar com os novos tipos de interações. A abordagem de Patwardhan e Kumar (1986) foi utilizada para estender o modelo para soluções eletrolíticas mistas. Patwardhan e Kumar usaram um parâmetro recém definido, Γ^* , denominado coeficiente de atividade iônica reduzida, para caracterizar a não idealidade geral de soluções aquosas eletrolíticas mistas (TOHIDI *et al.*, 2005; PATWARDHAN e KUMAR, 1986).

Os resultados da modelagem foram testados para hidratos formados de etano, propano e CO₂, a fim de provar a validade do modelo em condições distintas. Nas Figuras 3.5 e 3.6, são apresentadas as curvas de equilíbrio de hidrato de gás simples de etano na presença de soluções de eletrólito NaCl, CaCl₂ e KCl, simples e complexas, respectivamente. Comparando os dados experimentais com as curvas geradas pelo modelo, pode-se observar a confiabilidade do mesmo. As previsões estão de acordo com os dados experimentais e o erro máximo na predição da temperatura de formação do hidrato é menor que 1K.

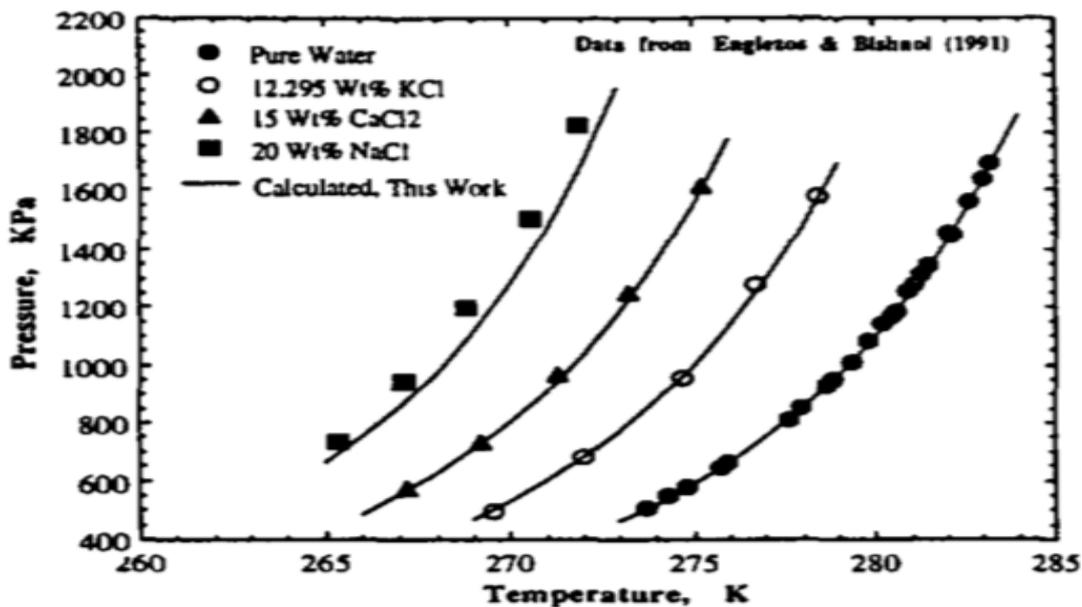


Figura 3.5 - Condições de dissociação de hidratos de etano em soluções aquosas de eletrólito único.

(Fonte: Tohidi *et al.* 2005)

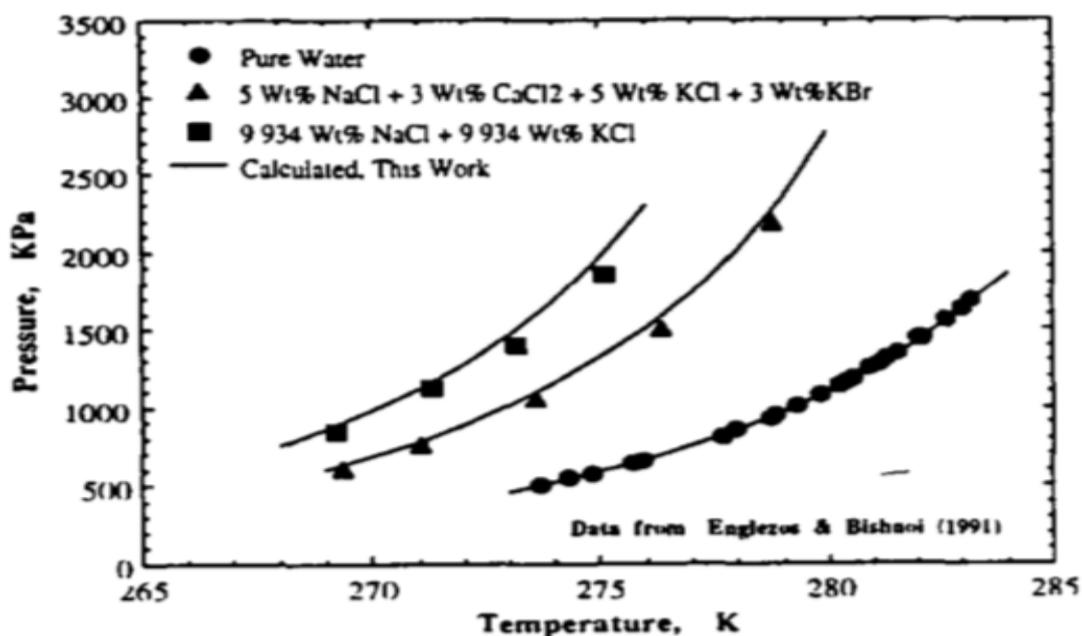


Figura 3.6 - Condições de dissociação de hidratos de etano em soluções aquosas eletrolíticas mistas.

(Fonte: Tohidi *et al.* 2005)

O método usado por Tohidi *et al.* (2005) de estender modelos para cálculos de fugacidade para soluções eletrolíticas aquosas altamente polares, utilizando-se da combinação

de equações de estado com termos de contribuição eletrostáticas, também é utilizado por muitos autores no desenvolvimento de modelos para predição de formação de hidratos.

No trabalho de Zuo e Stenby (1997), a equação de estado de Patel-Teja estendida foi modificada para descrever a não idealidade de fases líquidas contendo água e eletrólitos com precisão. Essa EdE modificada foi utilizada para desenvolver um método preditivo em conjunto com o uso do modelo de Barkkan e Sheinin (1993), para a descrição da fase hidrato e a equação de estado Patel-Teja original para a fase vapor. Os autores também usaram a EdE Patel-Teja modificada para calcular a atividade da água na fase aquosa (uma alternativa ao modelo de coeficiente de atividade). O modelo desenvolvido foi aplicado em três sais distintos NaCl, KCl e CaCl_2 , assim como misturas dos mesmos em diferentes composições (ZUO E STENBY, 1997).

No trabalho de Javanmardi *et al.* (1998), foi proposto um modelo para prever a influência de soluções eletrolíticas fracas nas condições de formação de hidratos a partir do trabalho de Van der Waals e Platteeuw (1959). Os autores usaram o modelo de Pitzer and Mayorga para cálculos de soluções na presença de eletrólitos únicos. Nos casos de soluções de eletrólitos mistas foi utilizado o procedimento proposto por Patwardhan e Kumar, citado previamente, para estimar a atividade da água. Para validar o modelo utilizou-se de três sais distintos, NaCl, KCl e CaCl_2 e soluções mistas dos mesmos (JAVANMARDI *et al.*, 1998).

Na publicação de Englezos e Bishnoi (1988) foi desenvolvido um modelo considerando que os sais não penetram a rede de hidratos, em que a fase hidrato foi modelada pelo modelo termodinâmico estatístico de van der Waals-Platteeuw e as fugacidades das fases fluidas foram calculadas pela equação de estado de Trebble-Bishnoi, de acordo com o critério de isofugacidade. Para os cálculos do potencial químico de solução aquosa na presença de um eletrólito, os autores utilizaram a equação de Gibbs-Duhem, enquanto para soluções aquosas mistas foi usado o conceito de coeficiente global de atividade reduzida introduzido por Patwardhan e Kumar (1986). O algoritmo foi utilizado para prever as pressões de formação de hidratos de metano na presença de água do mar, NaCl, KCl e CaCl_2 , NaOH e soluções mistas contendo combinações dos eletrólitos citados (ENGLEZOS E BISHNOI, 1988).

Na publicação de Kwaterski e Herri (2014) foi introduzida uma estrutura termodinâmica para modelagem do equilíbrio de hidratos envolvendo eletrólitos, em que a fase gasosa foi descrita utilizando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, enquanto a solubilidade do gás na fase líquida é estimada por meio da lei de Henry. As não idealidades da fase líquida são explicadas aplicando o modelo de energia de Gibbs em excesso semi-

empírico não aleatório de dois líquidos (eNRTL). O modelo de van der Waals-Platteeuw foi utilizado para os cálculos da fase hidrato. O modelo foi desenvolvido com o uso de três sais distintos (NaCl, KCl e CaCl_2) assim como composições variadas de gás natural, contendo CH_4 e CO_2 (KWATERSKI e HERRY, 2014).

Masoudi *et al.* (2003) desenvolveram um modelo baseado na igualdade de fugacidades dos sais que são calculadas por uma única equação de estado. Para os cálculos de fugacidade de todas as fases fluidas os autores utilizaram a modificação da equação de estado de Patel-Teja (VPT) feita por Valderrama (1990), com as regras de misturas *Non Density Dependent* (NDD) aplicadas nas interações polar-apolar e polar-polar. A fase hidrato foi modelada usando a teoria da solução sólida de Van der Waals-Platteeuw. A metodologia foi aplicada na modelagem de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e soluções mistas contendo ambos (MASOUDI *et al.*, 2003).

Na publicação de Zuo *et al.* (1996), um novo modelo termodinâmico, que recebeu o nome de Zuo-Gommesen-Guo (ZGG), foi apresentado. Uma combinação da equação de estado Patel-Teja modificada para sistemas eletrolíticos e o modelo de Holder-John para hidratos. O ZGG provou se capaz de prever a formação de hidratos em sistemas contendo água do mar (água de formação), eletrólitos (NaCl, CaCl_2 e NaOH) e inibidores polares (metanol, etanol e etileno-glicol, sem o uso de modelos de coeficiente de atividade. Os autores provaram que uma única equação de estado (sem emprego de modelo de coeficientes de atividade) é capaz de modelar sistemas contendo inibidores polares e eletrolíticos, desde que os mesmos não se misturem (ZUO *et al.*, 1996).

Liao *et al.* (1999) modificaram seu próprio modelo de hidrato, Zuo-Gommesen-Guo (ZGG), para estendê-lo à previsão da formação de hidratos para sistema contendo eletrólitos + metanol. Para aplicar o modelo (ZGG) foram feitas três modificações, sendo elas: o cálculo da atividade da água foi simplificado pelo uso de regras de misturas clássicas, ao invés das regras de mistura de Kurihara previamente utilizadas; os parâmetros de interações eletrólitos água usados anteriormente foram substituídos por parâmetros de interação íon-água; a variação do parâmetro de interação metanol-água foi definida pelos autores por uma função dependente da concentração do metanol. Os sais utilizados para validação do modelo foram NaCl, KCl, KBr, MgCl_2 e CaCl_2 . Esses sais foram modelados tanto na presença, quanto ausência do metanol (Liao *et al.* 1999).

No trabalho de Hsieh *et al.* (2012) foi examinado um método preditivo para a mudança da condição de equilíbrio trifásico (líquido-vapor-hidrato) na presença de inibidores orgânicos e eletrólitos. Os autores usaram a equação de estado de Peng Robinson Stryjek

Vera (PRSV) combinada com três diferentes metodologias: a regra de mistura vdW, seguido da regra de mistura MHV1 com o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC e finalmente a regra de mistura de MHV1 com o modelo de coeficiente de atividade COSMO-SAC. Para descrever a fase cristalina do hidrato foi utilizado o modelo de Van der Waals-Platteew (VdW-P) e as constantes de adsorção de Langmuir dependentes da temperatura presentes no modelo VdW-P foram determinadas pelo ajuste da condição de equilíbrio dos hidratos de gás natural puro. O método desenvolvido não contém parâmetros binários de interação ajustáveis e é apropriado para prever comportamento de fase dos hidratos com aditivos que não penetram as cavidades dos clatratos (HSIEH *et al.*, 2012).

Moradi *et al.* (2013) criaram um modelo para previsão de formação de hidratos contendo como inibidores eletrólitos e álcoois a partir do equilíbrio líquido-hidrato-gasoso, usando o modelo de van der Waals-Platteew para cálculos da fase hidrato e a equação cúbica de estado de Soave Redlich Kwong (SRK) para cálculos da fugacidade da fase gasosa. Para calcular a atividade da água na fase líquida, os autores usaram os modelos UNIQUAC-NRF e *Electrolyte-UNIQUAC-NRF*, aplicados em sistemas não eletrolíticos e eletrolíticos, respectivamente. Os sais utilizados para validação do modelo, foram NaCl, NaBr, KCl, KBr, CaCl_2 , MgCl_2 , e como representante dos álcoois foi utilizado o metanol (MORADI *et al.* 2013).

Na publicação de Delavar e Haghtalab (2015) foi apresentado pela primeira vez um modelo termodinâmico em que se fez uso da equação UNIQUAC original, para cálculos dos efeitos de inibição do hidratos de gás natural na presença da sais e inibidores orgânicos e suas respectivas combinações. Os autores modelaram metanol, etanol, monoetilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, glicerol, NaCl, KCl, CaCl_2 , MgCl_2 , incorporando ao modelo as contribuições de todas as interações entre componentes na fase aquosa, incluindo água, sais, álcoois e gases. O modelo termodinâmico baseia-se no conceito de isofugacidade e consiste na combinação da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para os cálculos da fugacidade da fase gasosa, o modelo de Chen-Guo (1998) para a fase hidrato. Finalmente, na fase aquosa usou-se o modelo UNIQUAC, aplicado juntamente com a Lei de Henry para inclusão da solubilidade dos gases (DELAVAR E HAGHTLAB, 2015).

Osfouri *et al.* (2015) propuseram um novo modelo para previsão das condições de formação de hidrato na presença de eletrólitos simples e mistos, assim como soluções contendo eletrólitos e um inibidor polar, como monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG). O modelo proposto pelos autores é baseado na abordagem $\gamma - \phi$, com a inclusão da equação de estado Patel-Teja modificada para caracterizar as fase

gasosa. A teoria da solução sólida ideal de Van der Waals-Platteeuw foi usada para modelar a fase hidrato. Para os cálculos das contribuições de curto e longo alcance da atividade de água em soluções de eletrólito único, os autores aplicaram o modelo de composição não eletrolítica NRTL-NRF e a equação de Pitzer-Debye-Huckel. Além disso, a equação de Margules foi utilizada para determinar a atividade da água em soluções contendo inibidores polares (glicóis). As interações entre eletrólitos e glicóis na fase aquosa foram ignoradas para preservar a utilização de expressões simples (OSFOURI *et al.*, 2015).

3.3 A EFETIVIDADE DOS INIBIDORES DE BAIXA DOSAGEM

O termo inibidor de baixa dosagem (LDHIs²) foi criado em meados da década de 1990, com o objetivo de diferenciá-los, dos inibidores mais conhecidos até então, os termodinâmicos. Para aplicações industriais os LDHIs podem ser subdivididos em duas categorias básicas: inibidores cinéticos (KHIs) e anti-aglomerantes (AAs) (KELLAND, 2006).

Os inibidores cinéticos foram inicialmente descobertos em 1991, e durante a década de 90, observou-se uma transição no campo de pesquisa experimental dos hidratos. Ela partiu dos estudos de inibidores independentes de tempo (termodinâmicos), para os estudos dependentes de tempo (cinéticos) (SLOAN, 1991).

A causa dessa transição tem caráter econômico. Em 1992, estimava-se que os gastos de operação com a prevenção de hidratos passavam de U\$500.000.000, via injeção de metanol, aditivo usado na época. Além disso, as operações *offshore* custavam cerca de \$1.000.000 de dólares por milha de tubulação para isolamento com função de evitar a formação de hidratos (SLOAN, 1992).

Geralmente, inibidores cinéticos são efetivos em concentrações menores que 1% em peso na fase aquosa, enquanto que usando metanol seriam necessário entre 10-60% em peso. Essa diferença significativa ocorre pela diferença entre o modo de ação dos inibidores cinéticos, que conseguem prevenir a formação de plugues de hidratos, evitando a nucleação e crescimento do hidrato (NOTZ *et al.*, 1995).

² LDHI: *Low-dosage hydrate inhibitor*.

Inibidores cinéticos permitem que os fluidos formadores de hidratos, possam ser transportados por um determinado período de tempo, antes que os primeiros cristais de hidrato comecem a se formar. Tal período de tempo é chamado de período de indução. Esses inibidores são polímeros solúveis em água. Existe também uma série de inibidores não poliméricos que são fracos anti-nucleadores (butoxi-etanol, brometo de tetrapentilamônio, certas poliéteraminas). Esses são aplicados como sinergistas de outros KHIs. (KELLAND, 2006)

Outro ponto a favor dos inibidores cinéticos são descobertas recentes indicando que eles são amigáveis ao meio ambiente, o que implica em um fator atrativo para o uso dos mesmos em locais que tem leis ambientais rigorosas, como o Mar do Norte (ARJMANDI *et al.*, 2005).

Em 1995, pesquisadores do Grupo Texaco Inc. realizaram um teste no Texas, onde substituíram metanol por polivinilpirrolidona (PVP), um inibidor cinético de hidratos. Durante este teste o PVP foi injetado em três poços e em uma linha de gás de meia milha de comprimento no sudoeste de Wyoming (USA). Como resultado do teste de substituição do metanol por PVP, concluiu-se que nos cinco gasodutos existentes no leste do Texas houve redução de obstrução causada por hidratos com o uso do PVP (NOTZ *et al.*, 1995).

A diferença crucial quando se observa uma pesquisa de inibidores termodinâmicos, em contraste com cinéticos, é que para estes não são desenvolvidos modelos de predição para formação dos hidratos. Primeiro, porque os inibidores cinéticos não impedem a formação dos hidratos, apenas controlam sua nucleação e crescimento. Segundo, inibidores cinéticos não são regidos por equações termodinâmicas e sim, por relações cinéticas que não são usadas para construção de modelos de predição. Por isso, a aplicação dessa classe de aditivos na indústria é baseada em dados experimentais e não em modelos, como visto nas seções 3.1 e 3.2 que tratam de inibidores termodinâmicos.

Até o presente momento, neste trabalho foram apresentados correlações e modelos termodinâmicos, com a finalidade de mostrar a evolução deles ao longo dos anos. Contudo, ao adentrar em um campo novo da inibição de hidratos de gás natural, deve-se observar as pesquisas com outro olhar. Parâmetros como a composição de gás natural utilizada nos experimentos, assim como a faixa de temperatura e pressão, devem continuar a ser analisados da mesma maneira. Porém, para as pesquisas de inibidores cinéticos que caracterizam-se como trabalhos experimentais sem o desenvolvimento de modelagens, os resultados só serão válidos para os aditivos testados na pesquisa e não devem ser extrapolados.

3.4 APLICAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS COMO INIBIDORES

Até este ponto buscou-se evidenciar os pontos negativos dos inibidores termodinâmicos, e como eles estão perdendo espaço para os inibidores cinéticos e anti-aglomerantes (LDHIs), que garantem uma boa eficiência na inibição de hidratos com dosagem muito mais baixas. Entretanto, também foram encontradas defeitos nessa classe relativamente nova. Ainda existe o questionamento se os inibidores cinéticos são a solução econômica, principalmente em altas pressões e amplos graus de super-resfriamento. Outro problema ocorre quando é necessário a combinação de LDHIs com inibidores termodinâmicos para que seja possível alcançar o resultado desejado (KELLAND, 2006). Portanto, ainda existe a necessidade de se descobrir inibidores que sejam mais eficazes do que os existentes.

Baseado em pesquisas anteriores no âmbito de inibição da formação de hidratos de gás natural, concluiu-se que materiais com cargas eletrostáticas fortes ou que formam ligações de hidrogênio com água podem agir como inibidores de hidratos. O cloreto de sódio (inibidor termodinâmico) pode ser citado, por exemplo, como inibidor que possui fortes cargas eletrostáticas. Óxido de polietileno (PEO) e PVP, inibidores cinéticos, são exemplos de inibidores que formam ligações de hidrogênio com a água. Deste modo espera-se que substâncias que tenham fortes cargas eletrostáticas e/ou formem ligações de hidrogênio com água, tenham um desempenho efetivo na inibição de hidratos (XIAO e ADIDHARMA, 2009).

Líquidos iônicos (LIs) são substâncias que se enquadram nas características descritas acima; portanto, são adequados para a inibição de hidratos. LIs são sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente ou moderada. Também são conhecidos como sais fundidos e os mais comuns consistem em cátions orgânicos volumosos e assimétricos, como imidazol ou o íon piridínio, com substituintes de cadeia alquílica. Os ânions mais comumente utilizados incluem: tetrafluoroborato (BF_4^-), dicianamida ($N(CN)_2^-$), nitrato, cloreto e brometo. Eles têm fortes cargas eletrostáticas e, ao mesmo tempo, seus ânions e/ou cátions podem ser escolhidos ou adaptados para formar ligações de hidrogênio com a água (DUPONT, 2004; DUPONT et al., 2002).

Além dessas propriedades ajustáveis, os líquidos iônicos também oferecem várias outras propriedades desejáveis, dentre elas: as propriedades físico-químicas dos LIs os

classificam como solventes “verdes” devido a sua estabilidade; não são inflamáveis; possuem pressão de vapor muito baixa e estabilidade térmica e química mais favorável que os solventes usuais; são de fácil acesso, dada a facilidade de sua preparação a partir de materiais relativamente baratos (SMIGLAK *et al.*, 2006; EARLE *et al.* 1998; HUDDLESTON *et al.* 1998)

Em 2009, Xiao e Adidharma (2009) introduziram uma nova classe de líquidos iônicos como inibidores de hidratos de gás natural, os denominados LIs de dupla função. Esses LIs demonstraram a capacidade de atuar como inibidores termodinâmicos e, também, como inibidores cinéticos. Esses inibidores de dupla função foram capazes de não apenas deslocar a curva de equilíbrio de dissociação de hidrato, mas também retardar a formação de hidrato, reduzindo a taxa de nucleação e/ou crescimento.

Para os experimentos, Xiao e Adidharma (2009) escolheram cinco líquidos iônicos para investigar seus respectivos desempenhos em deslocar a curva de equilíbrio hidrato-líquido-vapor (HLVE) e desacelerar a taxa de formação de hidratos. Os LIs escolhidos foram: tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM- BF_4), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM- BF_4), 1-etil-3-metilimidazólio dicianamida 1(EMIM- $\text{N}(\text{CN})_2$), 1-etil-3-metilimidazólio trifluorometanosulfonato (EMIM- CF_3SO_3) e 1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato (EMIM- EtSO_4). Eles optaram por líquidos iônicos a base de dialquilimidazólio, por sua solubilidade em água, assim como relativa baixa viscosidade. Radicais alquilas curtos foram escolhidos como substituintes nas cabeças de cátions, por oferecerem menos toxicidade (WELLS e COOMBE, 2006). Quanto aos ânions, foram escolhidos orgânicos e inorgânicos, com capacidade de formar ligação de hidrogênio (XIAO e ADIDHARMA, 2009).

Os autores realizaram dois tipos de métodos experimentais para determinar a capacidade dos LIs como inibidores de hidratos, o método isotérmico e não isotérmico. O primeiro dele foi realizado para determinar o tempo de indução da formação de hidratos de metano com ou sem inibidores a -12°C e 114 bar. Deste modo, determinou-se a eficácia do LI agindo como inibidor cinético. No experimento não isotérmico, o objetivo era determinar a temperatura de início da dissociação do hidratos em metano, com e sem adição de inibidores, enquanto o sistema era resfriado. Nesse método, foi possível determinar a eficácia do aditivo em agir como inibidor termodinâmico (XIAO e ADIDHARMA, 2009).

O resultado do método isotérmico realizado em um calorímetro de varredura micro-diferencial de alta pressão encontra-se na Figura 3.7, na qual é apresentado o tempo de indução de cada amostra em horas a partir de amostras em branco e amostras contendo 10% de inibidores.

Os efeitos dos ânions e cátions dos líquidos iônicos no tempo de indução foram considerados reveladores. Devido a sua ligação de hidrogênio mais forte, os líquidos iônicos tetrafluoroboratos apresentaram melhor desempenho em comparação aos outros LIs, e muito melhor que o PVP. O valor médio do tempo de indução da formação de hidrato de metano a partir de amostras contendo 1% em peso de EMIM-BF₄ foi de cerca de 5,7 h. O desempenho do EMIM-BF₄ também foi considerado melhor que os polímeros Luvicap® e PVCap®, geralmente considerados inibidores cinéticos eficazes. O estudo também indicou que uma concentração iônica superior a 1% em peso não oferece muitas vantagens no retardamento da formação dos hidratos de gás natural (XIAO e ADIDHARMA, 2009).

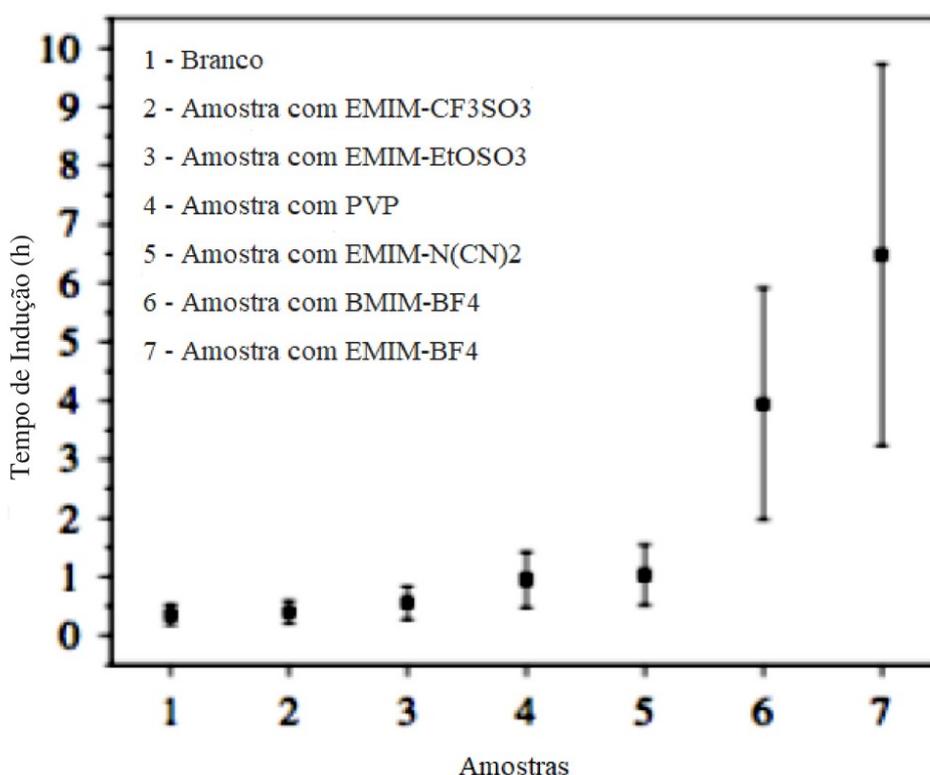


Figura 3.7- Tempos de indução de formação de hidrato de metano a partir de amostras em branco e amostras contendo 10% de inibidores.

(Fonte: Xiao e Adidharma, 2009)

Na Figura 3.8, são apresentadas as amostras de LIs, juntamente com PEO (óxido de polietileno e uma amostra pura, para análise e comparação. Os efeitos dos LIs na curva de equilíbrio de dissociação do hidrato foram medidos em uma faixa de pressão de 30-110bar.

Os efeitos catiônicos e aniônicos no deslocamento da curva do ELVH foram considerados inconclusivos. Embora os LIs aniônicos tenham aparentado afetar o desempenho dessa nova classe de inibidores na mudança da curva de equilíbrio, não foi proposta nenhuma

explicação clara no trabalho para a ocorrência de tal fenômeno. Com base na Figura 3.8 pode-se observar que na faixa de pressão testada (30-110 bar), os líquidos iônicos de dialquilimidazólio com concentração de 10% em peso, foram capazes de deslocar a curva de equilíbrio de dissociação dos hidratos em torno de 0,7-1,5°C (XIAO e ADIDHARMA, 2009).

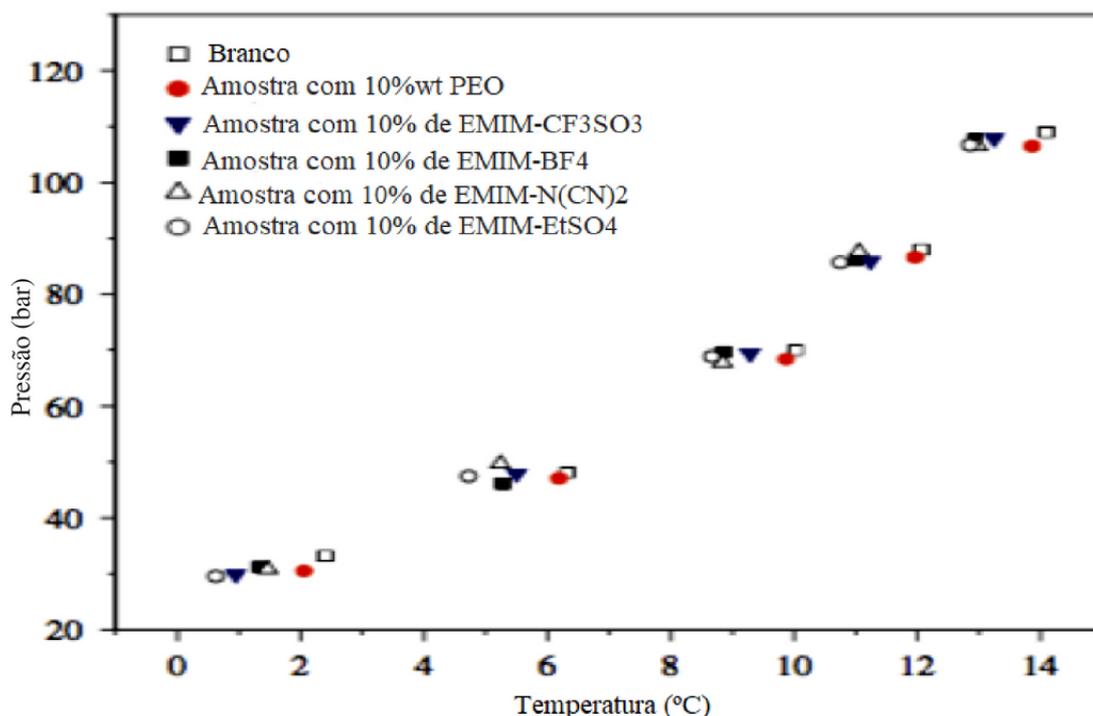


Figura 3.8- A eficácia dos líquidos iônicos EMIM e PEO na mudança da curva ELVH do hidrato de metano.

(Fonte: Xiao e Adidharma, 2009)

Em 2014, Tariq *et al.* (2014) publicaram um artigo de revisão do papel dos LIs como inibidores de gás natural, e em sua pesquisa são encontradas estatísticas promissoras pra essa nova classe de aditivos. Até outubro de 2014, estavam disponíveis sobre o assunto, 14 artigos publicados, 4 conferências e uma patente. Depois de apenas um artigo publicado em 2009, descobrindo esse novo campo, o crescimento tem sido devagar, porém significativo (dado o tempo necessário para se produzir dados de boa qualidade em experimentos desse tipo). E a estatística mais interessante fornecida pelo autor é de que dos 14 artigos disponíveis até então, 6 haviam sido publicados em 2013 (ano anterior à publicação) (TARIQ *et al.*, 2014).

Com base nos trabalhos publicados ao longo dos anos, foi possível fazer algumas conclusões importantes sobre o modo de atuação dos líquidos iônicos como inibidores de hidratos:

I. Quanto maior a concentração de LIs adicionada ao sistema, maior é o deslocamento da curva de equilíbrio de dissociação dos hidratos, levando a uma eficiente inibição termodinâmica.

II. Quanto maior a cadeia alquílica do cátion dos LIs, menos eficazes eles são como inibidores;

III. A presença de grupos funcionais formadores de ligações de hidrogênio, como OH, NH₂ e SO₃H, na estrutura do LI proporciona inibidores mais eficientes, em comparação com LIs não substituídos.

IV. Mistura de de LIs e inibidores de hidratos convencionais exibem sinergismo e prometem resultados em sua eficiência, porém mais combinações devem ser exploradas.

V. Embora existam vários modelos termodinâmicos disponíveis na literatura para modelagem de inibição de hidratos de gás natural, a grande maioria não é apropriada para LIs.

A maioria dos líquidos iônicos testados como inibidores em relação a sua eficiência pertence a família dos imidazólios ou possui ânions fluoretos. Esses são conhecidos por serem tóxicos e sua composição necessária para obter os resultados desejados também é muito maior, comparada aos inibidores convencionais. Por isso, é necessário que uma das direções para futuras pesquisas nessa área, tenha foco em sintetizar LIs que sejam econômicos, biocompatíveis, não corrosivos e possam ser usados como inibidores de baixa dosagem (TARIQ *et al.*, 2014; PETKOVIC *et al.*, 2011).

Algumas modelagens termodinâmicas capazes de prever o efeito dos líquidos iônicos na inibição dos hidratos podem ser observadas em trabalho atuais como Chu *et al.* (2015), Rasoolzadeh *et al.* (2016), Nashed *et al.* (2017) e Gupta *et al.* (2017).

No artigo de Chu *et al.* (2015), os autores utilizaram uma série homóloga de cloreto de 1-álquil-3-metilimidazólio com diferentes comprimentos de cadeia, para obter temperaturas experimentais de dissociação. Os dados experimentais obtidos foram descritos com acurácia por um modelo termodinâmico preditivo composto pela junção dos modelos COSMO-SAC e de van der Waals-Platteeuw.

No artigo de Rasoolzadeh *et al.* (2016), os autores mediram experimentalmente o tempo de indução para formação de hidrato de metano utilizando 3 líquidos iônicos, 1-butil-3-metilimidazólio (BMIM- BF₄), 1-butil-3-metilimidazólio dicianamida (BMIM-DCA) e cloreto de tetraetilamônio (TEACL). Os resultados experimentais foram aplicados no desenvolvimento de um modelo semi-empírico de três parâmetros com base na teoria da cinética química para a representação dos parâmetros cinéticos obtidos, utilizando modelo modificado de van der Waals-Platteeuw para a fase hidrato, a equação de estado de Peng-

Robinson para a fase gasosa e o modelo UNIQUAC combinada com o modelo NRTL para a fase líquida com presença de íons.

3.5 SINERGISMO ENTRE INIBIDORES

No cenário de inibidores de hidratos de gás natural, a existência de três classes distintas de inibidores está solidamente estabelecida, em que cada um deles cumpre seu papel de aditivo contra hidratação de acordo com seu próprio mecanismo de ação. Os pioneiros, inibidores termodinâmicos (IT), como metanol e etilenoglicol, são depressores da atividade da água, deslocando a curva de equilíbrio de dissociação do hidrato, e como consequência, causam uma mudança nas condições de temperatura e pressão de formação do mesmo, alterando o início de sua formação para temperaturas mais baixas e pressões mais altas. Em contraste, inibidores cinéticos (KIs) não alteram as condições de dissociação, mas atuam estendendo o tempo para formação de hidrato (tempo de indução). Da mesma forma, a última classe, os anti-aglomerantes (AA), não inibem termodinamicamente a estabilidade do hidrato ou prologam o tempo de indução do mesmo. Eles ajudam na prevenção da aglomeração de partículas de hidrato, para que seja possível manter os fluidos transportáveis, evitando entupimentos (KELLAND, 2006).

Cada classe de inibidores possui suas deficiências, como discutido anteriormente, então pesquisadores começaram a combinar inibidores de classes distintas, esperando que houvesse um sinergismo entre eles e melhores resultados fossem alcançados. Um exemplo simples de como funciona esse sinergismo pode ser encontrado no trabalho de Huo *et al.* (2014), em que os autores tentaram contornar uma grande falha dos inibidores de baixa dosagem, que é sua limitação a faixas de pressões consideradas baixas para um processo de extração de gás natural. Para isso, eles combinaram um inibidor cinético (polivinilcaprolactama) com um inibidor termodinâmico (metanol e NaCl), com objetivo de obter um efeito sinérgico que permitiria aos inibidores de baixa dosagem a possibilidade de serem usados em condição de sub-resfriamento em operações em água profundas.

Desde a descoberta dos inibidores de baixa dosagem, pesquisadores vêm tentando criar o sinergismo perfeito entre esses e os inibidores termodinâmicos. Um dos primeiros trabalhos a tentar essa combinação foi realizado por Cohen *et al.* (1998), no qual os autores adicionaram uma pequena quantidade de 2-butoxietanol (inibidor termodinâmico) a inibidores cinéticos poliméricos, e obtiveram uma melhora substancial no desempenho dos aditivos de

hidratos poliméricos. Apesar da melhora observada, tal experimento não almejava obter o sinergismo procurado hoje em dia, em que a combinação entre os inibidores objetiva criar o aditivo “perfeito”, um inibidor de baixa dosagem que não tenha seu funcionamento afetado em condições de sub-resfriamento.

Um exemplo de inibição sinérgica promissora é encontrado na publicação de Kim *et al.* (2014), que investigaram o desempenho do monoetilenoglicol (MEG) juntamente com polímeros de vinilcaprolactama (PVCap) em inibir e retardar a formação dos hidratos. Os resultados experimentais, apresentados na Figura 3.9, sugerem que a mistura de uma pequena quantidade de PVCap (0,2%) com MEG (20%) em condições de subinibição (definido como um sistema que contém uma quantidade de inibidor termodinâmico insuficiente para prevenir a formação de hidrato), induzirá a inibição sinérgica do hidrato, retardando o tempo de indução, bem como prevenindo a aglomeração e deposição de partículas de hidrato. Vale a pena notar que a concentração de MEG pode ser substancialmente reduzida, adotando o conceito de inibição sinérgica, em contraste com o uso do inibidor termodinâmico puro, uma estratégia considerada promissora no campo de inibição de hidratos (KIM *et al.*, 2014; HEMMINGSEN *et al.*, 2008).

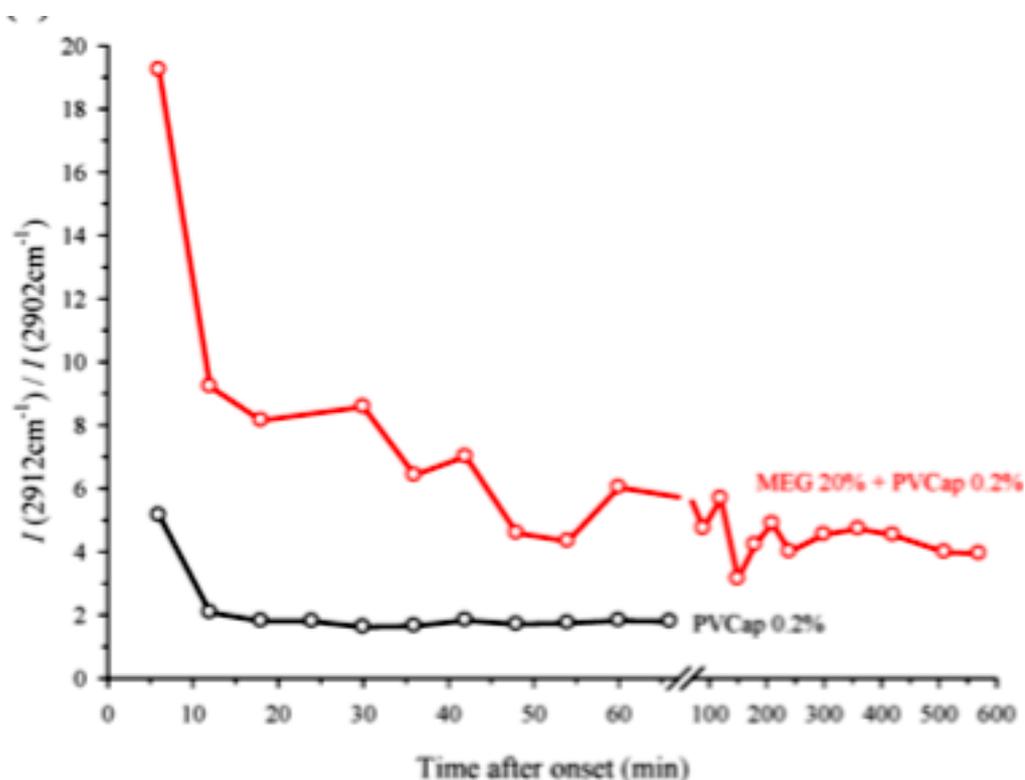


Figura 3.9 - Espectro Raman de razão de intensidades entre os picos a 2912 e 2902 cm^{-1} .

(Fonte: Kim *et al.*, 2014)

Durante o estudo da inibição sinérgica, um ponto importante é a compreensão cinética da formação de hidratos, essencial no desenvolvimento de uma nova filosofia operacional que visa evitar o bloqueio de hidratos, proporcionando o benefício de reduzir a taxa de inibidores termodinâmicos adicionados. Quando a taxa de saturação de hidrato nos depósitos de hidrato varia, uma grande quantidade de inibidor termodinâmico, como o MEG, torna-se inevitável. Além disso, quando ocorre um avanço de água do mar indesejado, a concentração de inibidor irá diminuir causando a reformação dos hidratos na plataforma *offshore*. Nesses casos, são necessárias estratégias de controle de risco para a possível reformação de hidratos em sistemas sub-inibidos, em que se adiciona ao inibidor termodinâmico um inibidor de hidrato cinético, para se alcançar a inibição sinérgica (KIM *et al.*, 2014).

Cha *et al.* (2013) utilizaram-se dessa estratégia ao investigar a formação de hidrato de gás natural na presença de monoetilenoglicol (MEG) combinado com polivinilpirrolidona (PVP). A Figura 3.10 mostra a curva de consumo de gás para resfriar um sistema de 296,1K para 277,1K, usando MEG puro como inibidor e MEG + PVP. Comparando as curvas, os resultados sugerem que é possível incorporar o desempenho cinético apresentado pelo MEG na estratégia atual de gerenciamento de riscos usadas pelas companhias de gás natural. O tempo de indução com adição do PVP é retardado em aproximadamente 13 minutos. Presume-se que o PVP aumenta a barreira de energia para a nucleação de hidratos e incorra em efeitos de inibição sinérgica com o MEG na fase aquosa (CHA *et al.*, 2013).

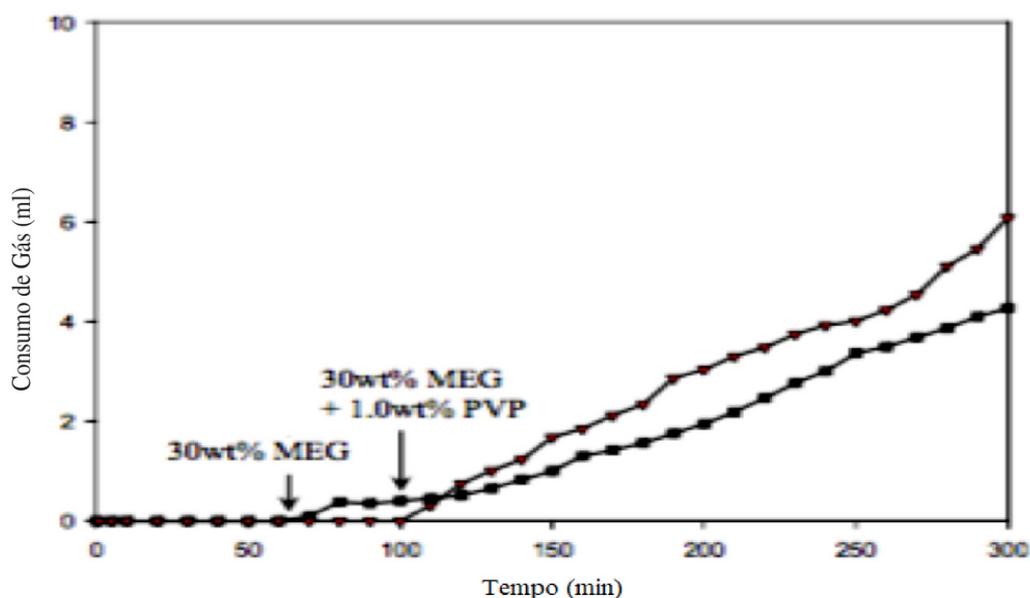


Figura 3.10 - Comparação da curva de consumo de gás ao adicionar PVP.

(Fonte: Cha *et al.*, 2013)

Em contraste com a diminuição no tempo de início da formação de hidrato, a adição do PVP causou um ligeiro aumento na taxa de formação do mesmo. Conclui-se então, que são necessárias investigações adicionais para explorar a inibição sinérgica de inibidores cinéticos e MEG. Seria ideal que o experimento fosse realizado com diversas concentrações de PVP adicionadas, para melhor análise do fenômeno que ocorre durante a inibição sinérgica. No entanto, pelo estudo foi perceptível que o gerenciamento de risco de hidrato é bastante viável, por meio do aumento do tempo de indução e controle da concentração de MEG (CHA *et al.*, 2013).

Os estudos de inibição termodinâmica sinérgica não são restritos à combinação de inibidores de baixa dosagem e termodinâmicos. Existem compostos que isoladamente não mostram nenhuma capacidade de inibição; porém, quando combinados a inibidores conhecidos, realizam a inibição sinérgica. Para melhor entendimento desse fenômeno pode-se citar o trabalho de Sefidroodi *et al.* (2011), em que os autores combinaram polímeros de vinil caprolactama (uma classe bem conhecida de inibidores cinéticos) com sais tetra-alkil amônio e fosfônio (particularmente para o alquil 1-4 butil ou pentil). A adição de um sal como o brometo de tetrabutilamônio (TBAB) ou brometo de tetrapentilamônio (TPAB) à um polímero de vinil caprolactama tal como o polivinilcaprolactama (PVCap) aumentou significativamente o desempenho de inibição do polímero cinético. No entanto, o TBAB ou o TPAB isoladamente não demonstraram nenhum efeito na inibição da nucleação de hidratos. Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Efeito de sinergistas na formação de hidratos com 2500 ppm de Luvicap® EG.

Sinergista	Concentração (ppm)	T_o médio (°C)	T_a médio (°C)
Luvicap® (sem sinergista)		10,7	9,6
TBAB	2500	9,1	4,5
TPAB	2500	8,2	5,8
n-BuCOONa	2500	12,2	9,6
iso-PeCOONa	2500	9,1	7,7
CiclopentilCOONa	2500	10,1	9,9
n-BuSO ₃ Na	2500	9,9	9,8

Fonte: (SEFIDROODI *et al.*, 2011, adaptada.)

Pode-se observar a partir dos resultados apresentados que os sais tetra-alkil amônio (TBAB e TPAB) são bons sinergistas para PVCap®. Eles foram capazes de abaixar a temperatura de início de formação de hidrato de gás natural sII em aproximadamente 1,6 e 2,5°C, respectivamente. Ambos os sais de amônio quaternário também retardam o crescimento dos cristais de hidrato mais do que apenas o PVCap® (SEFIDROODI *et al.*, 2011).

A razão para o efeito sinérgico de TBAB ou TPAB com polímeros de vinil caprolactama tem sido discutido. Usando o efeito sinérgico do TPAB com PVCap® como exemplo, foi postulado que um dos grupos pentila do TPAB entra em uma cavidade aberta na superfície do hidrato, e dois dos outros grupos pentilas estão em canais na superfície do hidrato, onde novas $5^{12}6^4$ estruturas de hidratos normalmente seriam formadas. Ou seja, o TPAB que fica preso na superfície do hidrato e impede o crescimento normal da estrutura sII nesse local. Por outro lado, o PVCap®, sendo polimérico, pode se fixar em vários locais nos núcleos de hidrato, por meio de três ou mais anéis de caprolactama. Uma vez que o PVCap® esteja ligado à superfície do hidrato, ele impedirá o crescimento dos mesmos. O mecanismo de inibição sinérgica ocorre até o ponto que o crescimento de hidrato não pode ser evitado pelo PVCap® ou pelo TPAB (KELLAND, 2006; SEFIDROODI *et al.*, 2011).

Para os interessados em mais inibição sinérgica, alguns trabalhos relevantes e atuais são: o trabalho de Xu *et al.*, 2017, em que foi estudado o desempenho inibitório da glicina e seu potencial sinérgico com poli N-vinilcaprolactama (PVCap) em hidratos de CH_4 , ressaltando que a glicina isoladamente não tem capacidade inibitória; a publicação de Bavoh *et al.*, 2016, foi testado o efeito da inibição cinética sinérgica do líquido iônico, cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM-Cl) quando combinado ao inibidor cinético polivinilpirrolidona (PVP) no tempo de indução e adsorção de gás durante a formação de hidratos de gás carbônico CO_2 ; o trabalho de Kakati *et al.* (2016), em que foi investigado o efeito sinérgico da L-tirosina, NaCl e PVP com experimentos na nucleação e crescimento de hidratos, através de medição de tempo de nucleação e perfil de consumo de gás.

3.6 A COMPLEXIDADE DOS NOVOS MODELOS

Com o passar dos anos, novos compostos começaram a ser testados quanto sua eficácia na inibição dos hidratos, na contínua busca do melhor aditivo, com o menor custo. As consequências dessa busca são modelos cada vez mais complexos, que nem sempre obedecem

o modo clássico de calcular as fugacidades do equilíbrio água-gás-hidrato. Alguns sistemas atuais se tornaram tão complexos, que apenas equações de estado cúbicas ou modelos de coeficiente de atividade, antes usados extensamente, não obtêm os resultados refinados o suficiente.

Problemas com o método clássico são encontrados quando o sistema de interesse envolve muitos componentes e mistura de inibidores ou eletrólitos. Nesse caso, os coeficientes de atividade são específicos do sistema e raramente estão prontamente disponíveis. Na literatura, equações de estado avançadas, *molecular-based*, oferecem uma rota alternativa para lidar com esses sistemas complexos (DUFAL *et al.*, 2012).

O avanço na modelagem desses sistemas considerados altamente não ideais, que visam aplicabilidade em grandes faixas de temperatura e pressão, trouxeram o desenvolvimento das chamadas equações de estado com termos associativos. Essas equações descrevem explicitamente as interações específicas entre moléculas auto-associativas e de associação cruzada. Entre as mais utilizadas encontram-se: GCA EoS (*Group-contribution with association equation of state*), SAFT (*Statistical associating fluid theory*), APACT (*associated-perturbed-anisotropic-chain-theory*) e CPA (*cubic-plus- association*) (PEREIRA, 2013).

O problema em usar equações cúbicas para modelagem contendo inibidores, reside no fato de que essas equações não levam em conta as interações de associação, e portanto, é esperado que elas falhem na estimativa de aditivos polares, em particular os glicóis. Esse problema é resolvido em equações como a SAFT, que foi baseada na teoria de perturbações de primeira ordem de Wertheim e continua a ser desenvolvida e modificada frequentemente nos últimos anos (MULLER e GUBBINS, 2001).

Muitos trabalhos, que visam a modelagem para inibição de hidratos de gás natural estão usando a base da equação SAFT atualmente, como é o caso do trabalho de Englezos *et al.* (2006). Nessa publicação, os autores utilizaram a equação SAFT em conjunto com o modelo de van der Waals-Platteeuw para a predição do efeito inibidor termodinâmico do metanol, glicerol, etileno glicol (EG) e trietilenoglicol (TEG) na formação de hidratos de gás. Em particular, as fases vapor e líquido foram modeladas usando a equação SAFT, enquanto que a fase hidrato foi modelada utilizando o modelo van der Waals-Platteeuw. Os resultados da modelagem são apresentados nos gráficos 3.11 e 3.12 (ENGLEZOS *et al.* 2006).

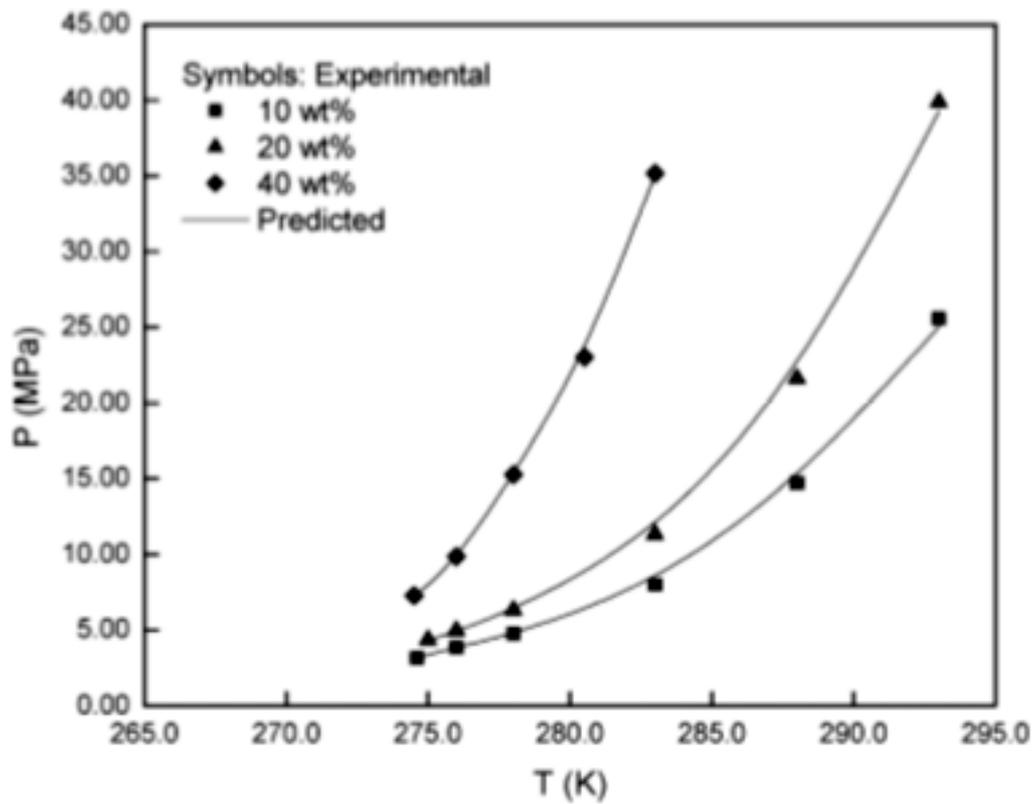


Figura 3.11 - Formação de hidrato de metano na presença de TEG.

(Fonte: Englezos *et al.* 2006)

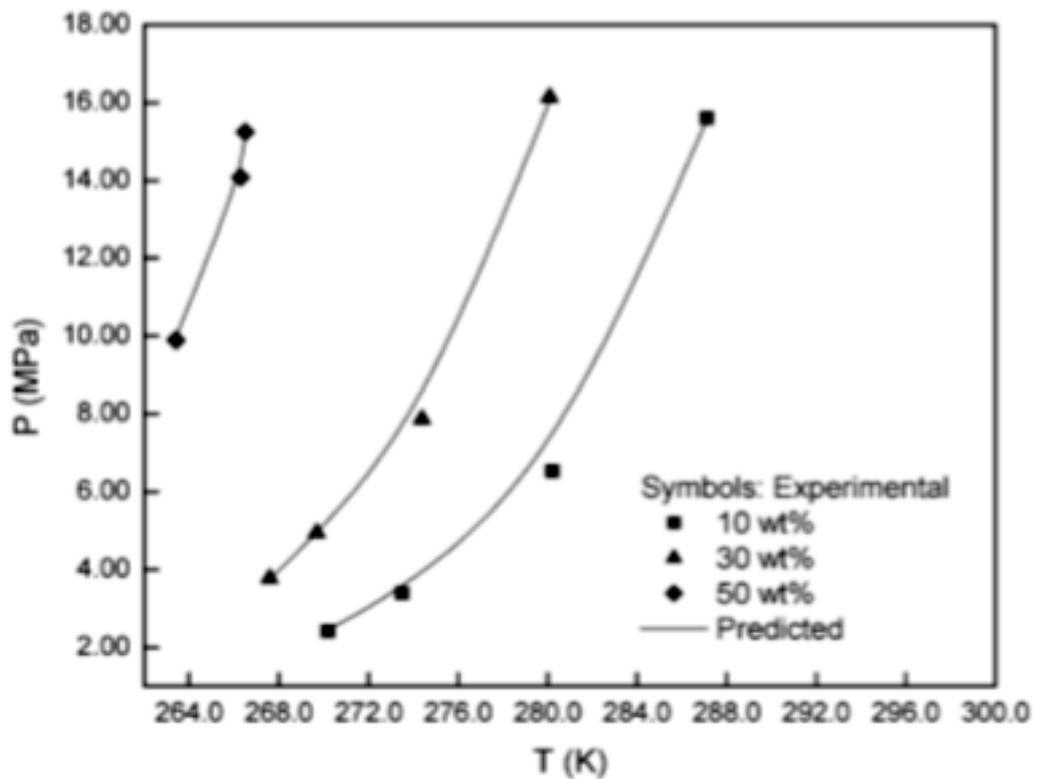


Figura 3.12 - Formação de hidrato de metano na presença de EG.

(Fonte: Englezos *et al.* 2006)

Para os interessados em modelagem de inibição de hidratos usando equação de estado SAFT, alguns são indicados: Li *et al.* (2006), empregaram a teoria dos fluidos de associação estatística (SAFT) para a previsão do efeito inibidor termodinâmico do metanol, glicerol, etilenoglicol e trietilenoglicol; Dufal *et al.* (2012), integraram a teoria dos fluidos associativa estatística para fluidos interagindo através de faixa variável (SAFT-VR) em uma estrutura tradicional de van der Waals e Platteeuw e foram capazes de modelar hidratos de clatrato na presença de vários inibidores (álcoois, glicóis e salmouras). Incorporando um novo potencial à célula hospedeira de água na fase hidrato; no trabalho de Abolala e Varaminian (2014), foi aplicada a equação de estado simplificada da teoria dos fluidos de associação estatística (sPC-SAFT), em que os autores modelaram condições de equilíbrio de hidratos de clatrato contendo misturas de gases nobres e hidrocarbonetos leves (constituintes das estruturas sI e sII).

De forma semelhante àquela adotada no desenvolvimento da EdE SAFT, foi desenvolvida a EdE CPA (*cubic-plus-association*), cujo objetivo era se obter um modelo que fosse baseado em um equação de estado usada amplamente na indústria de petróleo e gás, para descrever a associação de misturas de gases e hidrocarbonetos de maneira mais próxima a realidade (KONTOGEOGIS e FOLAS, 2010).

A equação CPA foi originalmente proposta por Kontorgeorgis *et al.* (1996). O desenvolvimento dessa equação tem como propósito a modelagem de sistemas com fluidos que apresentam alto grau de associação, principalmente por meio de ligações de hidrogênio. Sua estrutura é uma combinação de um termo não-associativo, constituído pela equação SRK (Soave-Redlich-Kwong), com um termo de associação, originário da Teoria da Perturbação, proveniente de uma modificação do termo associativo da equação SAFT (CHAPMAN *et al.*, 1989).

Uma vez que a EdE CPA foi desenvolvida, para aplicação na indústria de petróleo e gás natural, vários autores têm utilizado a mesma para o desenvolvimento de modelos para inibição de hidratos de gás natural, não se limitando a glicóis. A EdE CPA apresenta excelentes resultados para cálculo de equilíbrio de fases na presença de soluções contendo múltiplos eletrólitos, como no trabalho de Haghghi *et al.*, (2008).

A abordagem termodinâmica aplicada por Haghghi *et al.*, (2008), foi a combinação a equação CPA com um termo eletrostático Debye Huckel modificado, para a modelagem do equilíbrio de fases. As condições para formação dos hidratos foram modeladas através da teoria da solução sólida ideal de van der Waals-Platteeuw. Além disso, para modelo o

equilíbrio da fase hidrato em meios poroso, o efeito da pressão capilar foi levado em consideração.

Os autores modelaram sistemas ternários de metano e água na presença de sais como cloreto de sódio, cloreto de magnésio e cloreto de potássio, em uma ampla gama de concentrações e pressões. Os cálculos foram feitos com base na equação de igualdade da fugacidade de cada componente ao longo de todas as fases. Para sistemas contendo componentes, capazes de formar ligações de hidrogênio, a equação CPA foi empregada e ampliada, para que fosse capaz de prever equilíbrios na fase fluida com presença de soluções de eletrólitos simples ou mistas, em uma larga faixa de condições operacionais (HAGHIGHI e TOHIDI, 2008).

Para os cálculos, Haghighi *et al.*, (2008) utilizaram o modelo van der Waals-Platteeuw com as constantes de Langmuir, que foram calculadas usando o modelo potencial Kihara. O desempenho do modelo foi testado pela comparação dos resultados das previsões, com dados experimentais, e podem ser observados nas Figuras 3.13 e 3.14.

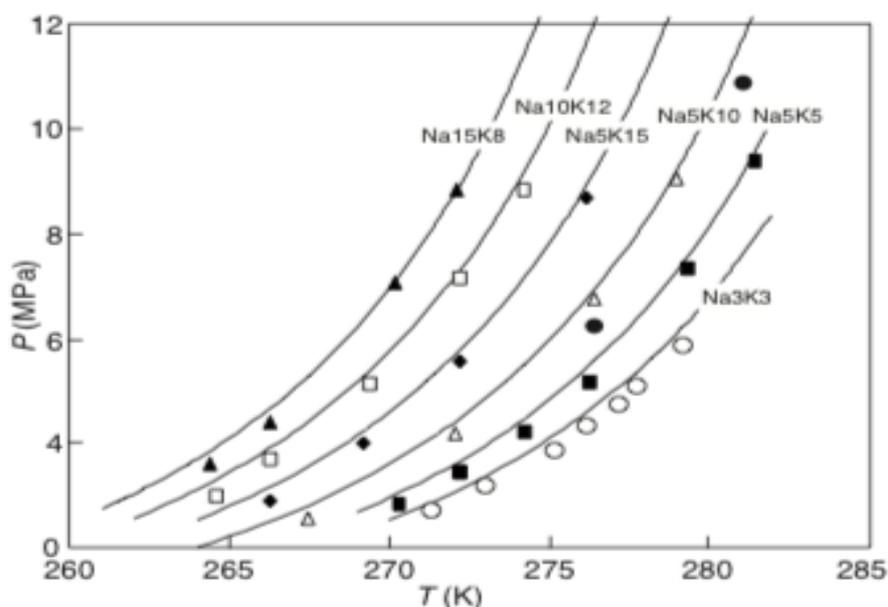


Figura 3.13 - Condições de dissociação do hidrato de metano na presença de mistura de NaCl e KCl.

(Fonte: Haghighi *et al.*, 2008)

Analisando as Figuras 3.13 e 3.14, assim como o conjunto de resultados completo apresentado na publicação original de Haghighi *et al* (2008), conclui-se que após o ajuste dos parâmetros de interação binária entre metano e água, o modelo apresentou excelentes

previsões, que estão de acordo com os dados experimentais. Seu desempenho foi satisfatório para predição da zona de estabilidade do hidrato na presença tanto de soluções de eletrólitos simples, quanto para soluções mistas (HAGHIGI *et al.*, 2008).

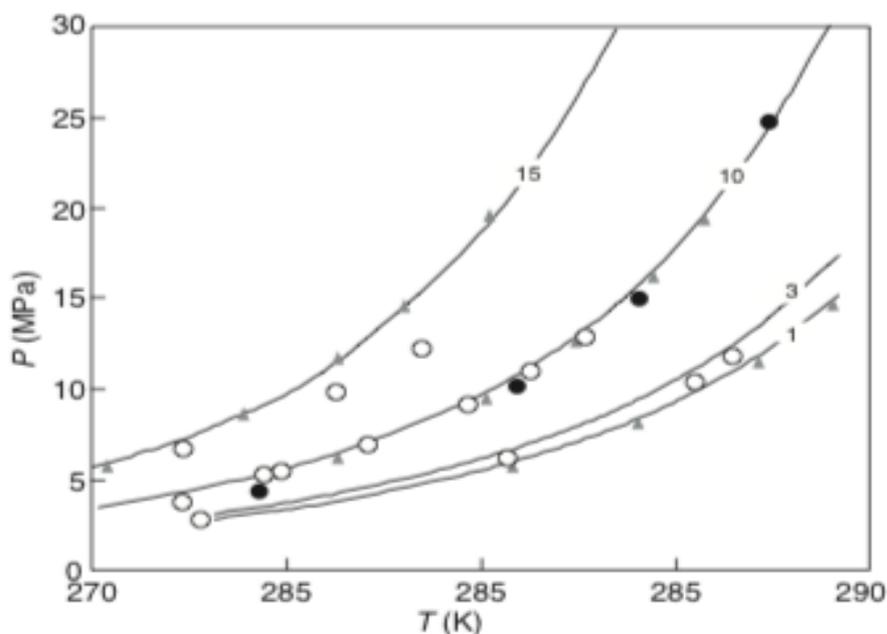


Figura 3.14- Condições de dissociação do hidrato de metano na presença de MgCl₂.

(Fonte: Haghighi *et al.*, 2008)

Aos que se interessaram ao desenvolvimento da abordagem CPA, outros trabalhos relevantes e recentes na área são: Yan *et al.* (2009), em que a equação de estado CPA foi estendida aos fluidos de reservatório e testada para tais misturas na presença de água e inibidores termodinâmicos polares (metanol, monoetilenoglicol) e Hajiw *et al.* (2015), que aplicaram o modelo GC-PR-CPA (*Group Contribution* e Peng-Robinson e *Cubic-Plus-Association*) para predições em sistemas de hidrocarbonetos contendo metano.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da análise de dezessete trabalhos da área de modelagem de hidratos de gás natural com adição inibidores, foram retirados os dados apresentados nas tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5. Dentre os trabalhos escolhidos, optou-se por modelos com diferenças tanto no tipo de inibidor utilizado, quanto nas equações usadas para o desenvolvimento do modelo de predição de formação de hidratos.

A fim de tornar os resultados mais claros e compreensíveis, foram construídas cinco tabelas as informações mais importantes para comparações entre os trabalhos. Na tabela 4.1 reúnem-se os modelos desenvolvidos para a aplicação de glicóis e álcoois como inibidores. Essa tabela se encontra dividida em três partes, cada uma apresentando a equação/modelo ou teoria usado pelos autores para modelar a fase líquida, hidrato e gasosa, respectivamente. Analogamente foi construída a Tabela 4.2, com a diferença que esta traz as modelagens de soluções contendo sais e sais + glicóis/álcoois como inibidores.

As Tabelas 4.3 e 4.4 contêm todas as informações da área de abrangência dos modelos. Da esquerda para a direita tem-se: os inibidores utilizados; a faixa de composição de cada inibidor modelado; a faixa de temperatura em que o modelo pode ser aplicado; a faixa de pressão em que o modelo pode ser aplicado e a composição de gás natural considerada para a formação dos hidratos. Esses dados são importantes para análise, por mostrarem a área de aplicabilidade dos modelos, indicando também suas limitações.

A Tabela 4.5 resume os parâmetros usados em cada um dos dezessete modelos analisados. Para melhor visualização da função de cada parâmetro, a tabela foi dividida em cinco partes. Desse modo as interações intermoleculares e intramoleculares ficam nitidamente separadas. A fase hidrato é a única fase a não possuir uma coluna correspondente ao seus parâmetros intramoleculares, esse fenômeno é discutido em detalhes na seção 4.3.

4.1 A ANÁLISE DOS MODELOS TERMODINÂMICOS DE INIBIÇÃO DE HIDRATOS

A importância da teoria de van der Waals-Platteeuw previamente apresentada pode ser comprovada através das tabelas 4.1 e 4.2, pois todos os autores utilizam a teoria de van der Waals-Platteeuw como base para os cálculos de fugacidade da fase hidrato. Dentre os

dezessete trabalhos que tiveram seus dados revisados e apresentados, doze utilizaram o modelo de van der Waals-Platteew (1959), enquanto as publicações restantes optaram por modificações recentes desse modelo. A porcentagem expressiva de 75% dos autores optarem por um modelo que existe há mais de 50 anos demonstra que as distintas modificações publicadas até a presente data não conseguiram substituir o modelo já estabelecido de van der Waals-Platteew.

A modelagem da fase gasosa *a priori* pode parecer heterogênea, mas uma análise mais próxima das equações usadas mostra outro panorama. Mais de 20% dos autores utilizaram a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), o que é facilmente justificado considerando que ela se encontra entre as equações de estado cúbicas mais utilizadas em processos reais, juntamente com a de Peng-Robinson, devido principalmente a sua simplicidade matemática (MEDEIROS E ARREDONDO, 2008). Todavia, a equação mais utilizada, foi a equação de Patel-Teja, especialmente a modificação da mesma feita por Valderrama (1991). Seu uso em 35% das publicações é justificado, pois durante o desenvolvimento da EdE de Patel-Teja os autores provaram a acurácia da mesma em prever propriedades termodinâmicas de misturas que continham hidrocarbonetos de grandes cadeias e substâncias polares. Além do fato de se tratar de uma equação cúbica em volume, o que gera simplicidade matemática. Unidas, essas três razões tornaram a equação de estado de Patel-Teja uma ótima opção para cálculos envolvendo gás natural e fluidos de reservatório (PATEL E TEJA, 1981).

Outras equações utilizadas que apresentam relevância no cenário da modelagem dos hidratos de gás natural são: Peng-Robinson e Trebble-Bishnoi, sendo cada uma delas usadas, em mais de 10% das publicações analisadas. A EdE de Peng-Robinson ganha espaço devido a sua simplicidade matemática, como dito anteriormente, tornando-a uma escolha muito atraente para cálculos densos exigidos em muitas aplicações, como simulações em tempo real e campos de gás natural e petrolíferos. Enquanto a equação de Trebble-Bishnoi tem demonstrado relativo sucesso em prever o equilíbrio (L_w -V) de um sistema metano-água e (H- L_w) equilíbrio de um sistema de dióxido de carbono-água sobre outras equações cúbicas de estado, como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong (MEDEIROS E ARREDONDO, 2008; HASHEMI *et al.*, 2006).

O presente trabalho dividiu as publicações de inibidores entre dois capítulos principais: modelos desenvolvidos para o uso do metanol e glicóis como inibidores; a inclusão e os modelos para o uso dos eletrólitos como inibidores. Essa divisão existe por um motivo: o aumento da complexidade que a adição dos eletrólitos gerou nos modelos de

predição para formação de hidratos de gás natural. Esse fenômeno pode ser observado nas Tabelas 4.1 e 4.2, na coluna que representa a fase líquida.

Na análise sobre modelos de predição de formação de hidratos na presença de álcoois ou glicóis, em geral, observa-se que 60% das publicações utilizaram a mesma equação tanto para o cálculo da fase gasosa, quanto para o cálculo da fase líquida. Além disso, esses trabalhos não fizeram uso de regras de mistura complexas ou relações para inclusão de forças atrativas e repulsivas, que conseqüentemente deixam o modelo mais intrincado. A razão para a simplicidade matemática desses modelos é conferida às interações entre glicóis/álcoois e hidrocarbonetos que são calculadas com facilidade.

No trabalho de Galicia-Andrés e Medeiros (2016), um dos poucos que se restringe a modelagem de glicóis e álcoois atualmente, os autores acrescentam a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong, a um modelo de associação. O modelo *two-state association* (CTS) leva em conta a contribuição das ligações de hidrogênio dos glicóis e álcoois (moléculas polares), criando assim uma predição mais exata da zona de formação dos hidratos na presença dos inibidores.

A modelagem da fase líquida contendo inibidores eletrolíticos observada na segunda coluna (modelo fase líquida) da Tabela 4.2, mostra-se heterogênea e com a presença de muitas regras e variáveis. Todavia, existem alguns pontos em comum para serem discutidos, começando pelo conceito de coeficiente global de atividade reduzida de Patwardhan e Kumar (1986). Dentre as 10 publicações analisadas, nas quais os autores modelaram misturas de eletrólitos, 40% dos modelos contém o coeficiente global de atividade reduzida de Patwardhan e Kumar. Sabe-se que a não idealidade de uma solução aquosa de um único eletrólito é convencionalmente representada em termos do coeficiente de atividade médio iônico γ , que corresponde aos efeitos combinados conseqüentes dos íons positivos e negativos. Entretanto, para uma solução aquosa de eletrólitos mistos, é necessário definir novos parâmetros para explicar a falta de idealidade decorrente da presença de vários íons distintos, positivos e negativos. Para este fim, o coeficiente global de atividade reduzida de Patwardhan e Kumar provou-se eficaz. Além disso, sua simplicidade matemática e a ausência de constantes empíricas tornaram o modelo muito popular (PATWARDHAN e KUMAR, 1986).

Outro ponto em comum entre os modelos para fase líquida é encontrado no fato de, majoritariamente, os autores realizarem a modelagem de suas soluções eletrolíticas com modelos de energia de Gibbs em excesso, em contraste com a modelagem de glicóis e da fase gasosa, nos quais, em sua maioria, foram aplicadas equações cúbicas de estado. Alguns modelos

de g^E são: NRTL-NRF, eNRTL UNIQUAC, UNIQUAC-NRF, UNIQUAC-NRF COSMOSAC, todos modelos de energia de Gibbs em excesso apresentados na Tabela 4.2. Em altas pressões, para misturas que consistem de fluidos normais (interações similares), torna-se conveniente o uso de uma equação de estado. Contudo, para baixa pressão e misturas fortemente não ideais, é recomendado o uso de um modelo de coeficiente de atividade que tenha a capacidade de considerar a não idealidade da fase líquida (MOLLERUP, 1981).

Os modelos de energia de Gibbs em excesso surgiram para representar o desvio entre a idealidade da fase líquida teorizada na solução ideal e uma solução real. Esses modelos são obtidos a partir de energia de Gibbs parcial molar em excesso, e dependem apenas da temperatura e composição do sistema. A representação da energia livre de Gibbs em excesso não é algo trivial. Existem na literatura diversos modelos para a tentativa de representação desta grandeza, mesmo para sistemas sem a presença de eletrólitos. Segundo Prausnitz *et al.*, (1999), diversas equações são propostas a fim de relacionar o coeficiente de atividade com a fração molar dos compostos. Entretanto, este trabalho apresenta apenas os modelos com relevância no cenário de inibição de hidratos de gás natural.

De acordo com os modelos de coeficiente de atividade, tem-se o renomado UNIQUAC, criada por Abrams e Prausnitz, (1975). Os autores derivaram um modelo no qual modificaram a teoria quasi-química, levando em consideração a composição local, assim como, as diferenças de tamanho dos componentes da mistura. O modelo consiste em um parâmetro de volume (r) e um de área (q) que geralmente são obtidos experimentalmente, além de parâmetros binários de energia de interação que devem ser estimados, com objetivo de modelar as forças intermoleculares de curto alcance, responsáveis pela entalpia de mistura. Segundo Prausnitz *et al.* (1999), o modelo UNIQUAC é aplicável a uma larga variedade de fluidos polares e apolares como hidrocarbonetos, entretanto, não é o mais eficaz para soluções eletrolíticas. Devido a esse fato, modificações foram incorporadas ao modelo, dando origem a UNIQUAC-NRF e a *electrolyte*-UNIQUAC-NRF.

O modelo *electrolyte*-UNIQUAC-NRF foi criado com objetivo de calcular o coeficiente de atividade de soluções eletrolíticas. Esse modelo de energia de Gibbs em excesso consiste na equação de Pitzer-Debye-Hückel, para descrever a contribuição eletrostática de longo alcance e o modelo *electrolyte*-UNIQUAC-NRF para considerar as contribuições de curto alcance. Para isso, são necessários dois parâmetros ajustáveis por eletrólito para obtenção de resultados satisfatórios. Vale ressaltar que este modelo provou ter maior acurácia no cálculo de coeficiente de atividade quando comparado ao modelo e-NRTL. Enquanto a modificação do modelo, denominada UNIQUAC-NRF, foi desenvolvida por Haghtalab e

Asadollahi (2000), utilizando as mesmas hipóteses do modelo NRTL-NRF (discutido a seguir), em que o modelo para g^E é uma função do fator não aleatório, desenvolvido para misturas binárias e multicomponentes (HAGHTALAB e MAZLOUMI, 2009; HAGHTALAB e ASADOLLAHI, 2000).

Conhecido amplamente na termodinâmica, o modelo NRTL foi demonstrado por Bolas *et al.*, (2008), como inconsistente para sistemas com múltiplos cátions e/ou ânions. Por esse motivo, o modelo foi modificado e é observado nas publicações analisadas em duas formas, NRTL-NRF e e-NRTL. O modelo NRTL-NRF foi desenvolvido por Haghtalab e Vera (1988), utilizando como base do estado de referência o estado não aleatório (*nonrandom state*) das moléculas. Consistindo de duas contribuições, a teoria de Debye-Huckel representa a teoria de longo alcance, enquanto as forças de curto alcance são representadas por composições locais através de fatores não aleatórios. É válido ressaltar que o modelo NRTL-NRF é válido para toda a faixa de concentração de eletrólitos, desde a infinita diluição até a saturação, com apenas dois parâmetros ajustáveis por eletrólito (HAGHTALAB e VERA, 1988). Finalmente o modelo de energia de Gibbs em excesso, e-NRTL, proposto por Chen *et al.*, (1982), é considerado o modelo termodinâmico para eletrólitos de coeficiente de atividade mais usado para sistemas industriais, em que para a contribuição das interações iônicas de longo alcance foram usados o modelo assimétrico de Pitzer-Debye-Huckel e, novamente, a teoria não aleatória para representar as interações de curto alcance. Com apenas parâmetros binários, o modelo e-NRTL correlaciona e prevê o desvio de idealidade dos sistemas de eletrólitos multicomponentes em toda a faixa de temperatura e concentração. (CHEN e EVANS, 1986; CHEN *et al.*, 1982).

O último modelo a ser discutido é o COSMO-SAC (*Conductor-like Screening Model - Segment Activity Coefficient*), desenvolvido por Lin e Sandler, (2002), baseado no modelo COSMO-RS. Nesse modelo, as moléculas são vistas como agregados de segmentos com mesma área afetiva, contudo com densidades de cargas de blindagem diferentes. O coeficiente de atividade molecular é obtido pela soma das contribuições dos coeficientes de atividade do segmento. No âmbito de parâmetros, o modelo COSMO-SAC necessita apenas um parâmetro universal para discernir as moléculas doadoras de hidrogênio, das receptoras, e dois parâmetros universais para determinar as interações do segmento.

Em posse de todas as informações sobre os modelos da fase líquida e seus parâmetros, pode-se fazer o levantamento de alguns pontos importantes sobre o cenário da modelagem de inibidores de hidratos de gás natural. Para melhor compreensão do fenômeno que aconteceu com o passar dos anos, é fornecida uma linha do tempo das publicações dos modelos

analisados, para predição da formação de hidratos com o uso de inibidores eletrolíticos na Figura 4.1.

A Figura 4.1 reúne os trabalhos contendo eletrólitos como inibidores desde 1988 à 2015 com objetivo de mostrar a tendência ocorrendo no cenário da modelagem da fase líquida dos hidratos de gás natural. Os cinco primeiro trabalhos (Englezos e Bishnoi (1988); Zuo *et al.* (1996); Zuo e Stenby (1997); Liao *et al.* (1999) e Tohidi *et al.* (1999)) que podem ser observados como sendo esquerda da linha do tempo, modelaram a fase líquida com o uso de equações de estado e representam uma tendência decadente. Enquanto os quatro últimos trabalhos (Hsieh *et al.* (2011); Moradi *et al.* (2013); Kwaterski e Herri (2014) e Delavar e Haghtalab (2015)), considerados bem recentes, fizeram o uso de modelos de energia de Gibbs em excesso para a modelagem da fase líquida, representando uma tendência em crescimento no cenário da modelagem de hidratos.

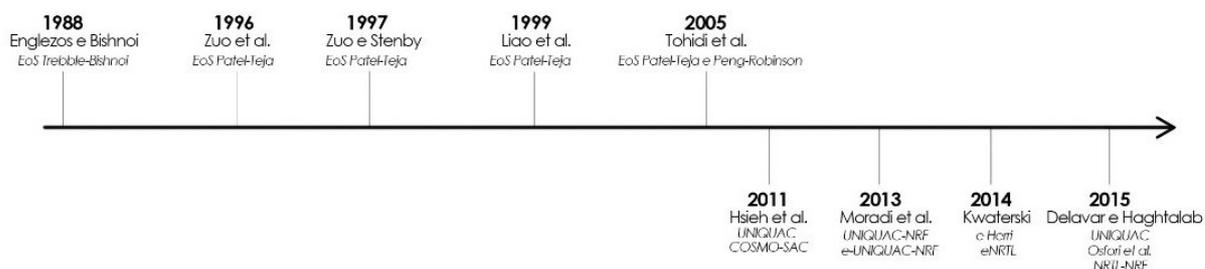


Figura 4.1 – Linha do tempo de publicações de modelos para predição da formação de hidratos com o uso de inibidores eletrolíticos.

Fonte: Autoria própria.

Os modelos de energia de Gibbs em excesso, quando comparados as equações de estado, são mais recentes. Os modelos UNIQUAC-NRF e COSMO-SAC, por exemplo, como citados anteriormente, foram desenvolvidos apenas em 1999 e 2002, respectivamente. Entretanto, nota-se pela linha do tempo que há existência de vários trabalhos no campo da inibição de hidratos com eletrólitos décadas antes, através do uso das equações de estado para a modelagem tanto da fase vapor, quanto da fase líquida.

Começando em 1988 e se estendendo até 2005, observa-se o uso das equações de estado para modelagem também das soluções eletrolíticas. Para alcançar resultados satisfatórios os

autores acoplavam às equações regras de misturas e coeficientes de atividade como o coeficiente global de atividade reduzida de Patwardhan e Kumar. Contudo, fica claro pela Figura 4.1, que com o desenvolvimento dos modelos de coeficiente de atividade de energia de Gibbs em excesso com capacidade de englobar eletrólitos em seus cálculos, essa abordagem foi sendo descontinuada.

Espera-se que a tendência no panorama de modelos de inibição de hidratos com uso de sais como inibidores continue a seguir o comportamento observado na linha do tempo da Figura 4.1, considerando que os modelos de energia de Gibbs em excesso são mais adequados para os cálculos, além do fato dos mesmos estarem ganhando espaço em diversos campos da literatura envolvendo modelagem com presença de soluções eletrolíticas, como polímeros, provando assim, sua eficiência.

Tabela 4.1 – Modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo glicóis e álcoois.

Autores	Modelo Fase Líquida	Modelo Fase Hidrato	Modelo Fase Gasosa
Prausnitz e Anderson (1986)	$\frac{\Delta U_{ij}}{R} = U_{ij}^{(0)} + U_{ij}^{(1)}T$	$f_w^H = f_w^B \exp\left(-\sum_m v_m \ln(1 + \sum_j c_{mj} f_j)\right)$	$P = \frac{\rho RT}{(1 - b_M \rho)} - \frac{\alpha(T)_M \rho^2}{T^{1/2}(1 + b_M \rho)}$
Du e Guo (1988)	$\frac{\Delta U_{ij}}{R} = U_{ij}^{(0)} + U_{ij}^{(1)}T$	$\Delta \mu_w^H = RT \sum_{m=1}^2 v_i \ln(1 + \sum_j C_{mj} \phi_j Y_j P)$	$f_i = \frac{1}{2\sqrt{2}Rb} \left(1 - \frac{b_i}{b}\right) \ln \left[\frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})} \right] + \frac{b_v^i}{Rb(v^2 + 2bv - b^2)}$
Englezos et al. (1991)	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (b+c)v - (bc + d^2)}$	$\bar{f}_w^H = f_w^B \exp\left(-\sum_m v_m \ln(1 + \sum_j c_{mj} f_j)\right)$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (b+c)v - (bc + d^2)}$
Tavasoli et al. (2011)	$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{(4c\eta)}{1-1,9\eta} - \frac{z_m < q\eta Y >}{1+k1 < \eta Y >}$	$\Delta \mu_w^H = \Delta \mu_w^\beta - \Delta \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj})$	$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{(4c\eta)}{1-1,9\eta} - \frac{z_m < q\eta Y >}{1+k1 < \eta Y >}$
Galicia-Andrés e Medeiros (2016)	$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b} \left(\frac{b}{v-b} - \frac{a/RT}{v+b} \right) + \frac{a}{bRT} \left(1 + \frac{a_k}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) + \ln \left(\frac{v}{v + \sum_j x_j v_{kj} f_{kj}} \right) - \ln \left(\frac{pv}{RT} \right)$	$\Delta \mu_w^H = \Delta \mu_w^\beta - \Delta \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj})$	$\ln \phi_k = \frac{b_k}{b} \left(\frac{b}{v-b} - \frac{a/RT}{v+b} \right) + \frac{a}{bRT} \left(1 + \frac{a_k}{a} - \frac{b_k}{b} \right) \ln \left(\frac{v}{v+b} \right) + \ln \left(\frac{v}{v + \sum_j x_j v_{kj} f_{kj}} \right) - \ln \left(\frac{pv}{RT} \right)$

(continua)

Autores	Modelo Fase Líquida	Modelo Fase Hidrato	Modelo Fase Gasosa
Galicia- Andrés e Medeiros (2016)	$+\ln\left(\frac{v}{v-b}\right) - \sum_i \frac{x_i v_{ik} f_{ik}}{v + \sum_j x_i v_{ij} f_{ij}}$		$+\ln\left(\frac{v}{v-b}\right) - \sum_i \frac{x_i v_{ik} f_{ik}}{v + \sum_j x_i v_{ij} f_{ij}}$

Tabela 4.2 – Modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo sais glicóis e álcoois.

Autores	Modelo Fase Líquida	Modelo Fase Hidrato	Modelo Fase Gasosa
Tohidi <i>et al.</i> (2005)	$\ln \phi_i = \ln \phi_i^{EOS} + \ln \gamma_i^{DH}$ $\ln \gamma_i^{DH} = \frac{2AM_m h_{is}}{B^3} f(BI^{1/2})$	$\bar{f}_w^H = f_w^B \exp\left(-\sum_m v_m \ln(1 + \sum_j c_{mj} f_j)\right)$	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+c(V-b)}$
Zuo e Stenby (1997),	$\ln \phi_i = -\frac{2AZ_i^2}{B} \ln\left(\frac{1+B\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I_0}}\right) +$ $-\frac{A(Z_i^2\sqrt{I} - 2I^{2/3})}{1+B\sqrt{I}} + \ln \phi_i^{PT}$	$\Delta\mu_w^H = RT \sum_{j=1}^2 v_j \ln(1 + \sum_j C_{ij} f_j)$	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+c(V-b)}$
Javanmardi <i>et al.</i> (1998)	$\ln(a_w) = \left(\frac{-18nm}{1000}\right) \{1 + z_- z_+ Q_1 +$ $+ m \left(\frac{2n_- n_+}{n}\right) Q_2 + m^2 \left[\frac{2(2n_- n_+)^{1/2}}{n}\right] \beta_2\}^*$ $\ln(a_w) = \sum_i^{ns} \left(\frac{m_k}{m_k^0}\right) \ln(a_{w_k}^0)**$	$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^\beta - \Delta\mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj})$	-
Englezos e Bishnoi (1988)	$\mu_w^d = \mu_w - RT \ln a_w$ $\ln a_w = \frac{-36I}{1000z_+ z_-} - \frac{36}{1000z_+ z_-} \int_1^{\gamma_\pm} d \ln \gamma_\pm^1$ $\ln(a_w) = \sum_i^{ns} \left(\frac{m_k}{m_k^0}\right) \ln(a_{w_k}^0)^2$	$\mu_w^H = \mu_w^{MT} - RT \sum_{j=1}^2 v_j \ln\left(1 + \sum_i^{nc} c_{ij} f_j\right)$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + (b+c)v - (bc+d^2)}$

Autores	Modelo Fase Líquida	Modelo Fase Hidrato	Modelo Fase Gasosa
Kwaterski e Herri (2014)	$\frac{g^{ex,lc}}{RT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_c X_c$ $\sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a^H} X_{a^H}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}} \sum_a X_a$ $\sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_c X_c} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}}$	$\frac{\Delta_{\beta}^H \mu_W^H}{RT} = \sum_{j=1}^2 v_j \ln(1 + \sum_{i=1} c_{ij} f_i)$	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)}$
Masoudi et al. (2003)	$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)}$	$\Delta \mu_W^H = \Delta \mu_W^{\beta} - \Delta \mu_W^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj})$	$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)}$
Zuo et al. (1996)	$\ln \phi_i = -\frac{2AZ_i^2}{B} \ln \left(\frac{1 + B\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I_0}} \right) +$ $-\frac{A(Z_i^2 \sqrt{I} - 2I^{2/3})}{1 + B\sqrt{I}} + \ln \phi_i^{PT}$	$\Delta \mu_w^H = RT \sum_{m=1}^2 v_i \ln(1 + \sum_j C_{mj} \phi_j Y_j P)$	$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)}$
Liao et al. (1999)	$\ln \phi_i = -\frac{2AZ_i^2}{B} \ln \left(\frac{1 + B\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I_0}} \right) +$ $-\frac{A(Z_i^2 \sqrt{I} - 2I^{2/3})}{1 + B\sqrt{I}} + \ln \phi_i^{PT}$	$\Delta \mu_w^H = RT \sum_{m=1}^2 v_i \ln(1 + \sum_j C_{mj} \phi_j Y_j P)$	$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)}$

Hsieh *et al.*
(2012)

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{COSMOSAC}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH}}$$

$$\ln \gamma_i^{\text{COSMOSAC}} = n_i \prod_s^{\text{OH, OT}} \prod_{\sigma_m} p_i^s(\sigma_m^s) [\ln \Gamma_s^s(\sigma_m^s) - \ln \Gamma_i^s(\sigma_m^s)] + \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \prod_j x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH}} = - \left(\frac{1000}{M_s} \right)^{1/2} A_\phi \cdot \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln(1 + \rho l_x^{1/2}) + \left(\frac{z_i^2 l_x^{1/2} - 2l_x^{3/2}}{1 + \rho l_x^{1/2}} \right) \right]$$

$$\bar{f}_w^H = f_w^B \exp \left(\prod_m v_m \ln(1 - \prod_L \theta_m) \right) \quad \rho = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + c(V-b)}$$

Moradi *et al.*
(2013)

4

$$\Delta \mu_w^H = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad \rho = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)}$$

Delavar e
Haghtalab
(2015)

$$f_i^L = x_i H_{iw} \exp \left(\frac{\bar{V}_i^\infty (P - P_w^{\text{sat}})}{RT} \right)$$

$$f_w^H = z_i f_i^0 (1 - \prod_j \theta_j^*)^\alpha \quad P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T_r, \omega)}{v(v+b)}$$

Autores	Modelo Fase Líquida	Modelo Fase Hidrato	Modelo Fase Gasosa
Osfouri <i>et al.</i> (2015)	$\left(\ln \gamma_w^{SR} \right) = x_{el}^2 \left(\lambda_{el,w} \Gamma_{el,w}^2 + \frac{\lambda_{w,el} \Gamma_{w,el}^2}{\beta_{w,el}} - \lambda_{el,w} - \lambda_{w,el} \right)^1$ $\ln a_{w,p} = \frac{\sum_i^{N_{el}} v_i m_i \ln a_{w,eli}^2}{\sum_i^{N_{el}} v_i m_i}$ $\ln \left(\frac{a_{w,p}}{x_w} \right) = (1 - x_w)^2 [B + 2(A - B)x_w]^3$	$\frac{\mu_w^H(T,P)}{RT} = \sum_i v_i \ln(1 + \sum_k c_{ik} f_k)$	$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+c(V-b)}$

Notas:

- (¹) Coeficiente de atividade de curto e longo alcance em uma solução eletrolítica simples.
- (²) Coeficiente de atividade de água em uma solução eletrolítica mista.
- (³) Coeficiente de atividade de água em uma solução contendo inibidor polar.
- (⁴) Modelo pode ser consultado com dedução na publicação de Moradi *et al.* (2013).

4.2 ABRANGÊNCIA DOS MODELOS EM TERMOS DE TEMPERATURA, PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO

Após apresentados e discutidos os modelos e EdE usados para os cálculos de formação de hidratos de gás natural na presença de inibidores, as Tabela 4.3 e 4.4 mostram a aplicabilidade desses modelos desenvolvidos, os inibidores que eles têm capacidade de prever o comportamento, assim como a faixa de temperatura e pressão. Além disso, as Tabela 4.3 e 4.4 mostram informações a respeito da composição de gás natural usada durante o desenvolvimento do modelo, na qual composições que mais se aproximam da composição real do gás natural podem corresponder a modelos mais robustos.

Os cinco primeiros trabalhos apresentados na Tabela 4.3 (Prausnitz e Anderson (1986); Du e Guo (1988); Englezos *et al.* (1991); Tavasoli *et al.* (2011) e Galicia-Andrés e Medeiros (2016)) têm os glicóis como inibidores. Há muitas semelhanças durante a modelagem apresentada neles. Primeiramente, a concentração de metanol usada é, em parâmetros industriais considerada alta: 60% dos autores usaram concentrações de até 50% de metanol. Esse fato pode ser explicado visto que tais trabalhos são datados de mais de duas décadas atrás, quando foram publicados o uso extensivo do metanol em grandes quantidades era normal, com referenciado na seção 3.1. Contudo, nas publicações atuais que modelaram o metanol como inibidor (Tavasoli *et al.* (2011) e Galicia-Andrés e Medeiros (2016)), as concentrações de metanol e dos outros inibidores testados foram mais baixas, sempre levando em consideração que se tratam de inibidores termodinâmicos, fazendo com que essas concentrações não possam ser comparadas com inibidores cinéticos e anti-aglomerantes (inibidores de baixa dosagem).

A faixa de temperatura e pressão testada por 80% dos autores (Du e Guo (1988); Englezos *et al.* (1991); Tavasoli *et al.* (2011) e Galicia-Andrés e Medeiros (2016)) é aproximadamente a mesma, entre 260 a 300K e 0 a 50 MPa, respectivamente. Essa faixa é geralmente escolhida por ser uma zona de formação de hidratos e possui uma ampla bibliografia de dados experimentais para comparação e validação do modelo. A única exceção é encontrada no trabalho de Prausnitz e Anderson (1986), em que a faixa de temperatura foi mais ampla, ou seja, o modelo pode ser aplicado a sistemas em temperaturas nas quais os outros modelos apresentados não foram testados.

O último tópico a ser discutido na inibição com metanol e glicóis é a composição de gás natural utilizada pelos autores. Os trabalhos mais antigos, Prausnitz e Anderson (1986) e

Du e Guo (1988), têm composição de hidratos relativamente diversificada, entretanto essa variedade de compostos não era modelada simultaneamente. Considerava-se que os hidratos eram formados de apenas um gás, com ênfase no metano, devido a participação do mesmo ultrapassar 70% em volume no gás natural.

Observando a Tabela 4.3 ao longo dos anos, a composição dos hidratos de gás natural modelados foi ficando mais complexa, ao ponto dos trabalhos mais atuais considerando que os gases são formados de múltiplos componentes simultaneamente. Em 100% das publicações, o metano é componente da mistura de gás natural devido à sua importância. Outros componentes importantes no gás natural e geralmente presentes são: o etano e o propano. Também, deve-se considerar que a base de dados experimentais é expressivamente maior e mais completa atualmente, permitindo o desenvolvimento de modelos mais próximos à realidade.

A tabela de inibidores eletrolíticos (Tabela 4.3) é discutida em três partes do mais simples ao mais complexo. Começando com as soluções eletrolíticas simples (presença de apenas um sal), prosseguindo para soluções eletrolíticas mistas (presença de dois ou mais sais) e finalmente misturas compostas de glicóis + eletrólitos. Os modelos mais antigos (Zuo e Stenby (1997) e Javanmardi et al. (1998)) concentram a maior parte das soluções eletrolíticas simples, em que a maioria das concentrações de sais modeladas é consideravelmente menor se comparadas às de glicóis. Apesar de ambos serem inibidores termodinâmicos, ou seja, apresentam o mesmo mecanismo de inibição, as ligações entre inibidores eletrolíticos e hidrocarbonetos são distintas das ligações entre glicóis e hidrocarbonetos, devido à diferença do arranjo das moléculas desses inibidores. Eletrólitos dissociam-se em íons quando dissolvidos em solventes polares, especialmente misturas contendo água. Devido ao alcance muito maior das forças de Coulomb em comparação com as forças de van der Waals e forças relacionadas, soluções contendo íons carregados são drasticamente menos ideais do que soluções contendo apenas moléculas neutras. Logo, a intensidade das forças de Coulomb permitem que, para se atingir o mesmo grau de inibição, a concentração de sais em relação a glicóis a ser adicionada no sistema seja menor (KONTOGEOGRIS e FOLAS, 2010).

Antes de analisar os dados de soluções eletrolíticas mistas, deve-se ter em mente que a solvatação e hidratação de um sal único é diferente se comparada a uma mistura com dois ou mais sais. Geralmente, a mistura dos sais é usada para que um eletrólito compense a desvantagem do outro, mesmo que visualmente na Tabela 4.3 não haja benefícios explícitos, como a diminuição da concentração usada para a inibição.

O último tipo de mistura apresentados na Tabela 4.4 são glicóis + eletrólitos. Em um primeiro momento, com uma análise restrita às concentrações usadas para a inibição, é transmitida uma falsa impressão que essas misturas não são tão eficientes como as outras, por exigirem concentrações mais altas. Entretanto, na análise de misturas é preciso olhar outros fatores. Foi comprovado que a mistura entre glicóis e sais é capaz de suprimir a formação de hidratos de maneira muito mais eficaz do que os mesmos componentes individualmente. Isso ocorre porque há uma sinergia na mistura entre sal e glicol. Outro fator relevante é que os fluidos de perfuração baseados em misturas de sais e glicóis provaram atender aos requisitos termodinâmicos para perfuração em águas profundas, além de serem econômicos (HALE e DEWAN, 1989). Isso significa que os modelos de atividade para o cálculo dessas misturas devem incorporar a interação entre eletrólitos e glicerol para prever corretamente a inibição do hidrato.

Os dados correspondentes à faixa de temperatura e pressão utilizados para modelagem apresentam semelhanças à tabela anterior (Tabela 4.3), pois os modelos são desenvolvidos para as áreas de condições termodinâmicas em que ocorrem a formação de hidratos. A faixa de temperatura modelada pelas publicações se encontram entre 262 K e 290 K, com pequenas variações de acordo com a composição do gás natural utilizada na modelagem.

As faixas de pressão modeladas apresentam uma certa variação, isso ocorre por dois motivos principais: a pressão durante a extração de gás natural varia consideravelmente quando comparada a variação de temperatura nas mesmas condições; a base de dados experimentais para eletrólitos e misturas não é completa para todas as temperaturas e pressões, com isso, os modelos devem fazer extrapolações para altas pressões. Entretanto, extrapolações de grande porte podem levar a erros consideráveis. Deste modo, muitos autores optaram por modelagens em faixas de pressões mais baixas, onde existiam dados experimentais que deram suporte ao seu trabalho.

O último tópico a ser discutido na Tabela 4.4 de sais como inibidores é a composição de gás natural usada na composição. A discussão será feita analogamente à tabela de metanol e glicóis (Tabela 4.3), novamente observando a presença de hidratos de metano em 100% das publicações. Nos hidratos modelados como uma mistura de gases, para se aproximar da composição real do gás natural, o metano é o principal componente, seguido de etano e propano, assim como os inertes, nitrogênio e gás carbônico.

A análise das Tabelas 4.3 e 4.4 é diferentes, pois na tabela de eletrólitos não é possível ver com nitidez um aumento na complexidade da composição do gás natural ao longo dos anos. Esse fenômeno pode ser atribuído pelo gradual aumento na complexidade das

misturas modeladas. Deve-se lembrar que o aumento da complexidade das misturas inibidoras, causa modelos mais robustos e com mais parâmetros. O mesmo ocorre na fase gás, em que ao se modelar, por exemplo, um hidrato de metano + propano + gás carbônico, todas as interações binárias entre os gases em contato devem ser contabilizadas. Logo, o autor deve encontrar tais parâmetros na literatura ou estabelecer correlações para seus respectivos cálculos.

Tabela 4.3 – Principais informações dos modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo glicóis e álcoois.

Autores	Inibidores	Quantidade de Inibidor	Composição do gás natural	Faixa de temperatura	Faixa de pressão
Prausnitz e Anderson (1986)	CH_3OH	0 - 50%	CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10} C_5H_{12} CO_2 H_2S N_2	220 - 320 K	0 – 50MPa
Du e Guo (1988)	CH_3OH	0 - 50%	CH_4 C_2H_6 C_3H_8 CO_2 H_2S	266- 299K	0,2 – 20,3MPa
Englezos <i>et al.</i> (1991)	CH_3OH	0 - 50%	CH_4 C_2H_6 CO_2 $C_2H_6 + C_3H_8, CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + N_2 + n-C_2 + n-C_5$	260 - 300K	0 – 50 MPa

Autores	Inibidores	Quantidade de Inibidor	Composição do gás natural	Faixa de temperatura	Faixa de pressão
Tavasoli <i>et al.</i> (2011)	CH_3OH ,	0 – 35%	$CH_4 + C_2H_6$	250.9 - 283.7K	0–50 MPa
	C_2H_6O	0 – 15%	$CH_4 + C_3H_8$	271.1 - 284.7K	
	$C_2H_6O_2$	0 – 10%	$CH_4 + n-C_4H_{10}$	267.6 - 287.1K	
			$CH_4 + i-C_4H_{10}$		
			$CH_4 + N_2$		
			$CH_4 + CO_2$		
			$N_2 + CO_2$		
			$C_2H_6 + CO_2$		
			$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + i-C_4H_{10} + N_2 + CO_2$		
			$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + n-C_4H_{10} + N_2 + CO_2$		
		$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + N_2 + CO_2$			
Galicia-Andrés e Medeiros (2016)	CH_3OH ,	0 – 20%	$CH_4 + C_2H_6$	261.4 – 296.8K	0.185 – 50.4 MPa
	C_2H_6O	0 – 15%	$CH_4 + iC_4H_{10}$	273.3 – 284.7K	3.378 – 13.67 MPa
	$C_2H_6O_2$	0 – 50%	$C_3H_8 + N_2$	247. – 282.7K	0.192 – 16.4 MPa
	$C_6H_{14}O_4$	0 – 40%	$CH_4 + C_3H_8 + C_2H_6$	270.2 – 293.0K	0.25 – 39.9 MPa
			$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + iC_4H_{10}$		
		$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + N_2$			
		$CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4H_{10} + iC_4H_{10}$			

Tabela 4.4 – Principais informações dos modelos de predição da formação de hidratos para sistemas de inibição contendo sais, glicóis e álcoois.

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
Tohidi et al. (2005)	<i>NaCl</i>	0–20%	260–285K	0–10MPa	CH_4
	<i>NaCl + KCl</i>	0–20%	262–282K	0–5MPa	C_2H_6
	<i>NaCl + CaCl₂</i>	0–20%	264–286K	0–14MPa	C_3H_8
	<i>NaCl + KCl + CaCl₂ + Na₂SO₄ + NaF + NaB + MgCl₂ + SrCl₂ *</i>	3,5%	271–283K	0–5MPa	CO_2
Zuo e Stenby (1997)	<i>NaCl</i>	0–15.01%	261–282K	1,8–9,1MPa	CH_4
	<i>KCl</i>	0–10%	267–279K	1,9–6,4MPa	C_2H_6
	<i>CaCl₂</i>	0–20%	263–282K	1,9–9,5MPa	C_3H_8
	<i>NaCl + CaCl₂</i>	0–20%	265–278K	1,6–10,6MPa	$i-C_4H_{10}$
	<i>NaCl + KCl</i>	0–15%	265–281K	1,4–10,4MPa	$n-C_4H_{10}$
	<i>NaCl + KCl + CaCl₂</i>	0–15%	268–278K	1,4–7,6MPa	H_2S
					CO_2
Javanmardi et al. (1998)	<i>NaCl</i>	0–5.43mol / L			CH_4
	<i>KCl</i>	0–3.35mol / L	248–283K	0.5–92 MPa	C_2H_6
	<i>CaCl₂</i>	0–2.24mol / L			C_3H_8
					CO_2

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
Kwaterski e Herri (2014) ¹	<i>NaCl</i>	0–14.8%	260–285K	0–14MPa	CH_4
	<i>CaCl_2</i>	0–15.5%	264–279K	0–10MPa	CO_2
	<i>NaCl + KCl</i>	0–3%	265–280K	0–5MPa	$CH_4 + CO_2$
	<i>NaCl + CaCl_2</i>	0–17.3%	258–279K	0–8MPa	
Englezos e Bishnoi (1988) ¹	<i>NaCl</i>	0–5.4 M	260–290 K		CH_4
	<i>KCl</i>	0–1.0 M	273–278 K		C_3H_6
	<i>CaCl_2</i>	0–1.0 M	273–278 K	0–30 MPa	C_3H_8
	<i>NaCl + KCl</i>	2.0 M	270–290 K		
	<i>NaCl + KCl + CaCl_2</i>	3.0 M	270–290 K		
	<i>NaCl + KCl + CaCl_2 + NaOH</i>	4.0 M	270–280 K		
Masoudi et al. (2003)	<i>NaCl</i>				CH_4
	<i>KCl</i>			0.5–50 MPa	CO_2
	<i>NaCl + KCl</i>				$CH_4 + CO_2$

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
Zuo <i>et al.</i> (1996) ³	$NaCl$	0–20%	261–284K	0,1–13,66MPa	CH_4
	$CaCl_2$	0–36%	271–295K	0,17–1,89MPa	C_2H_6
	$NaOH$	0–1mol / L	273–282K	1,32–4,38MPa	C_3H_8
	CH_3OH	0–50%	232–291K	0,07–20,51MPa	$i-C_4$
	$C_2H_6O_2$	0–50%	262–288K	1–17,5MPa	H_2S CO_2 N_2 $CH_4 + C_2H_6$ $CH_4 + C_3H_8$ $CH_4 + i-C_4$ $CH_4 + H_2S$ $CH_4 + CO_2$ $C_3H_8 + CO_2$ $C_3H_8 + iC_4$ $C_3H_8 + nC_4$ $C_1 + C_2 + C_3$ $C_1 + CO_2 + H_2S$ $C_1 + C_3 + H_2S$

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
Liao <i>et al.</i> (1999)	<i>NaCl</i>				
	<i>KCl</i>	0–20%	262.0–282.0 K		
	<i>CaCl</i> ₂	0–15.01%	267.0–282.0 K		
	<i>NaCl + KCl</i>	0–20%	262.0–280.9 K		
	<i>NaCl + CaCl</i> ₂	0–23%	264.4–281.5 K		
	<i>NaCl + CaCl</i> ₂ + <i>KCl</i>	0–20%	264.1–281.8 K		<i>CH</i> ₄
	<i>NaCl + MgCl</i> ₂ + <i>CaCl</i> ₂	0–20%	266.0–278.2 K	0–10 MPa	<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₈
	<i>NaCl + KCl + MgCl</i> ₂ + <i>CaCl</i> ₂	0–15%	270.2–280.4 K		<i>CO</i> ₂
	<i>NaCl + CaCl</i> ₂ + <i>KCl + KBr</i>	0–16%	269.2–279.4 K		<i>CH</i> ₄ + <i>CO</i> ₂
	<i>NaCl + KCl + CaCl</i> ₂ + <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	0–18%	269.4–278.8 K		
	<i>NaCl + CH</i> ₃ <i>OH</i>	0–23%	266.5–281.5 K		
	<i>NaCl + CH</i> ₃ <i>OH</i>	0–20%	263.4–270.8 K		
	<i>KCl + CH</i> ₃ <i>OH</i>	0–20%	265.5–274.7 K		
<i>CaCl</i> ₂ + <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	0–20%	264.7–274.2 K			

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
Hsieh <i>et al.</i> (2012)	<i>NaCl</i>	<i>molaridade</i>	261.0 – 299.1K	0,137 – 20,8MPa	<i>CH</i> ₄
	<i>KCl</i>	0.40 – 5.47	266.5 – 283.2K		<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆
	<i>NaBr</i>	0.41 – 3.35	272.5 – 280.0K		<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈
	<i>CaCl</i> ₂	0.51 – 1.08	263.0 – 284.4K		<i>N</i> ₂
	<i>MgCl</i> ₂	0.28 – 3.12	270.8 – 286.4K		<i>CO</i> ₂
	<i>CaBr</i> ₂	0.32 – 1.85	272.9 – 284.8K		
	<i>NaCl</i> + <i>KCl</i>	0.26 – 0.88	262.9 – 281.5K		
	<i>NaCl</i> + <i>CaCl</i> ₂	0.97 – 4.73	259.0 – 281.5K		
	<i>NaCl</i> + <i>CaCl</i> ₂ + <i>KCl</i>	0.83 – 3.78	261.9 – 278.4K		
<i>NaCl</i> + <i>CaCl</i> ₂ + <i>KCl</i> + <i>KBr</i>	0.83 – 3.42 2.44	269.4 – 278.8K			
Moradi <i>et al.</i> (2013) ¹	<i>NaCl</i>	0 – 5%	272 – 283K		<i>CH</i> ₄
	<i>KCl</i>	0 – 10%	271 – 284K		<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈
	<i>NaBr</i>	0 – 10%	272 – 283K		<i>CH</i> ₄ + <i>N</i> ₂
	<i>CaCl</i> ₂	0 – 5%	272.5 – 281K		<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈
	<i>MgCl</i> ₂	0 – 10%	273 – 283K		
	<i>NaCl</i> + <i>KCl</i>	0 – 15%	267 – 282K		
	<i>MgCl</i> ₂ + <i>CaCl</i> ₂	0 – 15%	270 – 283K		
	<i>NaCl</i> + <i>CH</i> ₃ <i>OH</i>	0 – 10%	254 – 261K		

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
Delavar e Haghtalab (2015)	<i>NaCl</i>	0 – 26.4%	261.0 – 299.1K	0,138 – 71,56MPa	
	<i>KCl</i>	0 – 20%	261.0 – 299.1K	0,131 – 17,28MPa	<i>CH₄</i>
	<i>CaCl₂</i>	0 – 25.8%	259.2 – 295.4K	0,11 – 22,93MPa	<i>C₂H₆</i>
	<i>MgCl₂</i>	0 – 15%	263.0 – 292.2K	1,12 – 24,78MPa	<i>C₃H₈</i>
	<i>CH₃OH</i>	0 – 20%	260.3 – 291.8K	0,011 – 19,65MPa	<i>H₂S</i>
	<i>C₂H₆O</i>	0 – 20%	268.1 – 291.8K	0,2 – 7,42MPa	<i>CO₂</i>
	<i>C₂H₆O₂</i>	0 – 35%	261.6 – 295.1K	0,198 – 16,38MPa	
	<i>C₄H₁₀O₃</i>	0 – 30%	269.3 – 289.5K	0,204 – 11,55MPa	
	<i>C₆H₁₄O₄</i>	0 – 40%	267.0 – 290.6K	0,18 – 39,87MPa	
	<i>CH₃OH + NaCl</i>	0 – 40%	254.7 – 292.9K	0,189 – 73,28MPa	
	<i>CH₃OH + KCl</i>	0 – 32%	260.0 – 286.4K	0,91 – 28,889MPa	
	<i>CH₃OH + CaCl₂</i>	0 – 40%	259.2 – 285.6K	0,412 – 26,076MPa	
	<i>C₂H₆O + NaCl</i>	0 – 79.1%	260.6 – 290.1K	0,18 – 46,698MPa	
	<i>C₂H₆O + KCl</i>	0 – 67%	259.3 – 283.9K	1,88 – 45,05MPa	
	<i>C₂H₆O + CaCl₂</i>	0 – 64%	261.5 – 286.1K	2,06 – 45,436MPa	
	<i>C₂H₆O + CaCl₂</i>	0 – 25%	265.0 – 277.0K	2,359 – 9,253MPa	
	<i>C₂H₆O + NaCl + CaCl₂</i>	0 – 20%	263.6 – 276.1K	1,96 – 9,048MOPa	
	<i>C₂H₆O + NaCl + CaCl₂ + KCl</i>	0 – 20%	265.8 – 281.3K	1,38 – 10,41MPa	
	<i>NaCl + KCl</i>	0 – 15%	266.1 – 281.6K	1,65 – 10,61MPa	
	<i>KCl + CaCl₂</i>	0 – 20%	265.5 – 278.3K	1,45 – 7,65MPa	
<i>NaCl + KCl + CaCl₂</i>					

AUTORES	INIBIDORES	QUANTIDADE DE INIBIDOR	FAIXA DE TEMPERATURA	FAIXA DE PRESSÃO	COMPOSIÇÃO DO GÁS
<i>Osfouri et al. (2015)</i>	<i>NaCl</i>	0–20%	262.0–282.0K	0–25MPa	<i>CH₄</i>
	<i>KCl</i>	0–15.01%	267.0–282.0K		<i>C₂H₆</i>
	<i>CaCl₂</i>	0–20%	263.0–280.9K		<i>C₃H₈</i>
	<i>NaCl + KCl</i>	0–25%	262.9–281.5K		<i>H₂S</i>
	<i>NaCl + CaCl₂</i>	0–20%	259.0–281.8K		<i>CO₂</i>
	<i>CaCl₂ + KCl</i>	0–15%	265.1–281.6K		<i>CH₄ + CO₂</i>
	<i>NaCl + KCl + CaCl₂</i>	0–20%	261.9–278.4K		
	<i>C₂H₆O₂ + NaCl</i>	0–50%	248.2–290.1K		
	<i>C₂H₆O₂ + CaCl₂</i>	0–20%	264.9–286.1K		
	<i>C₂H₆O₂ + NaCl + CaCl₂</i>	0–25%	264.9–277.0K		
<i>C₆H₁₄O₄ + NaCl</i>	0–20%	267.9–282.4K			

Notas:

(¹) Dados de concentração, temperatura e pressão estimados por gráficos.

(²) Água do mar sintética.

(³) Não foram fornecidos dados experimentais sobre o etanol.

4.3 ANÁLISE DOS PARÂMETROS QUE CONSTITUEM OS MODELOS

A Tabela 4.5, resume todos os parâmetros dos modelos usados nas dezessete publicações revisadas. Os parâmetros foram divididos em, parâmetros da fase líquida, fase gasosa e fase hidrato. Dentro das divisões para fase líquida e gasosa, houve uma subdivisão a fim de separar os parâmetros de interação binários (parâmetros intramoleculares) e os parâmetros intermoleculares. O mesmo não foi necessário para a fase hidrato, pois os modelos, sendo derivados da teoria de van der Waals-Platteeuw, são tratados como uma solução sólida ideal e não há correlação de parâmetros binários.

O modo em que os autores de cada trabalho obtiveram os parâmetros para suas respectivas modelagens serão descritos brevemente para um melhor entendimento e discussão, com ênfase nos parâmetros da fase líquida. No trabalho de Prausnitz e Anderson (1986), os parâmetros binários k_{ij} foram obtidos usando dados de coeficientes cruzados. No entanto, não haviam dados disponíveis para todos parâmetros binários. Nesses casos, k_{ij} foram calculados a partir de dados de equilíbrio líquido vapor. Os parâmetros de energia de interação UNIQUAC foram calculados como uma função linear da temperatura. O coeficiente U_{ij} foi considerado zero para sistemas nos quais não existe equilíbrio líquido-líquido, com exceção da mistura metanol-água.

Já Duo e Guo (1988) usaram três parâmetros de interação binária. No entanto, para pares hidrocarboneto-hidrocarboneto e hidrocarboneto gasoso, $l_{ij} = l_{ji} = 0$ e $k'_{ij} = k'_{ji} = 0$, e somente parâmetros, $k_{ij} = k_{ji}$ são diferentes de zero. Os valores k_{ij} usados para parâmetros binários envolvidos em misturas de gás natural foram da literatura, enquanto que os parâmetros binários para pares de misturas polar-polar e apolar-polar devem ser determinados a partir de dados correspondentes provenientes do equilíbrio líquido vapor. Englezos *et al.* (1991) retiraram os parâmetros de interação binária requeridos na EdE da literatura e, para sistemas sem informações, os parâmetros de interação foram obtidos pela regressão de dados binários do equilíbrio líquido-vapor.

Tavasoli *et al.* (2011) utilizaram cinco parâmetros ajustáveis para cada componente puro associado ajustado usando dados de pressão de vapor e densidade de líquido saturado da literatura. Galicia-Andrés e Medeiros (2016) também utilizaram cinco parâmetros de associação para os compostos puros, ajustados de dados pressão de saturação e densidade do líquido saturado; além disso foi utilizado um parâmetro binário para cada par de espécies.

Os parâmetros de trabalhos de modelagem de sais como inibidores têm início com Zuo e Stenby (1997). Nesse trabalho, os autores utilizaram parâmetros de interação para os pares sal-sal, k_{SS} , os quais foram determinados ajustando os valores de atividade obtidos a partir da equação de Patwardhan e Kumar, enquanto, l_{SS} (parâmetro para íons de um sal e íons de outro sal), foi considerado igual a zero. Na publicação de Javanmardi *et al.* (1998), foram usados quatro parâmetros ajustáveis globais (se aplicam a qualquer gás e qualquer solução de eletrólito único ou misto), determinados pelos autores a partir de dados experimentais. Masoudi *et al.* (2003) utilizaram uma regra de mistura não dependente da densidade para calcular os parâmetros (a , b , e c) da equação de estado. Os parâmetros de interação binária água-sal foram otimizados pelos autores usando dados da diminuição do ponto de congelamento, assim como dados de elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas eletrolíticas.

Hsieh *et al.* (2012) examinaram três versões da EdE PRSV: a regra de mistura vdW, que requer um parâmetro de interação binária para cada par de espécies; a regra de mistura MHV1 com o modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC, que requer dois parâmetros binários de interação para cada par de espécies; e regra de mistura MHV1 com o modelo de coeficiente de atividade COSMO-SAC, que não exige nenhum parâmetro binário. Moradi *et al.* (2013), usaram dois parâmetros ajustáveis para a energia de interação que foram calculados através da otimização dos dados de equilíbrio de pressão de bolha e temperatura de orvalho dos sistemas de água e metanol em diferentes temperaturas e pressões. Enquanto os parâmetros de interação para os diferentes sistemas aquosos foram retirados da literatura.

Delavar e Haghtalab (2015) consideraram os sais como uma espécie molecular na solução aquosa, com base nessa suposição, o número de parâmetros de interação necessários é significativamente menor em comparação com o número de parâmetros usados pelos modelos UNIQUAC estendidos. Estes parâmetros foram otimizados pelos autores diretamente através de dados de hidratos, assim qualquer dependência com vários dados de ELV foi eliminada. Osfouri *et al.* (2015) utilizaram quatro parâmetros ajustáveis para os compostos puros, retirados da literatura, para determinar a atividade das soluções contendo inibidor polar com a equação de Margules. Enquanto, para os cálculos de coeficiente de atividade de inibidores eletrólitos, foi utilizado NRTL-NRF com dois parâmetros ajustáveis por eletrólitos, a partir de dados experimentais da literatura, otimizando os parâmetros para sais que não possuíam dados disponíveis.

Com os parâmetros disponíveis na Tabela 4.5, em conjunto com as informações de como os parâmetros foram obtidos, é possível uma melhor discussão sobre os parâmetros dos

modelos e suas respectivas funções. Primeiramente, é evidente que os modelos com mais parâmetros de interação são os propostos por Tavasoli *et al.* (2011) e Galicia-Andrés e Medeiros (2016), o que ocorre por serem os únicos autores a incluírem em sua modelagem um termo associativo, aumentando a complexidade dos cálculos, o que pode ser interpretado como uma desvantagem. Em contraponto, os compostos aqui mencionados (etanol, CO₂, MEG, TEG, e água) são compostos que apresentam associação química, portanto, capazes de formar ligações de hidrogênio ou associações cruzadas, e sem levar em conta a associação química, as equações de estado cúbicas apresentam previsões, em consequência, muito pobres para sistemas que apresentem os compostos citados.

Subsequentemente às publicações com modelos associativos, as modelagens que apresentam mais parâmetros são as baseadas em modelos de energia de Gibbs em excesso, usadas pelos pesquisadores para a modelagem de sais como inibidores. São comuns a todos os modelos de g^E uma forte correlação estatística entre os parâmetros, o que é visto como uma deficiência. Outras insuficiências de modelos de Gibbs em excesso estão relacionadas à problemas teóricos (por exemplo, a NRTL, que não possui um termo entrópico) ou problemas relacionados a aplicações práticas (no caso de álcoois, como o metanol, por exemplo, no modelo UNIQUAC é comum o uso de valores diferentes do mesmo parâmetro nos termos residual e combinatória) (KONTOGEORGIS e FOLAS, 2010).

Apesar destas limitações, os modelos de g^E são boas ferramentas para cálculos de coeficiente de atividade para líquidos usando apenas parâmetros estimados a partir de misturas binárias, como nos artigos revisados.

Finalmente, a classe de maior simplicidade matemática e que necessita da menor quantidade de parâmetros são as modelagens feitas por equações de estado cúbicas. Todavia, para as EdEs serem adequadas para a modelagem de sistemas de hidrato contendo inibidores, é necessário a adição de regras de mistura para os parâmetros de energia e covolume, a fim de estender estas equações para misturas. Uma maneira clássica de fazer isso é utilizando as regras de mistura clássicas de van der Waals, como no trabalho de Hsieh *et al.* (2012). É necessário também o uso de regras de combinação. As regras de combinação clássicas para esse fim utilizam a forma geométrica para o parâmetro de energia e a forma aritmética para o covolume (KONTOGEORGIS E FOLAS, 2010).

Apesar de todas as modificações citadas, as equações de estado cúbicas ainda são consideradas simples e vantajosas para misturas contendo hidrocarbonetos considerando que na maioria dos casos há necessidade de apenas um parâmetro de interação, em contraste com

os modelos de energia de Gibbs em excesso que geralmente exigem no mínimo dois parâmetros, além da grande disponibilidade de bancos de dados e correlações disponíveis para k_{ij} . Um fator que deve ser considerado por causar o aumento da quantidade de parâmetros, ocorre em sistemas que apresentam imiscibilidade (como a mistura de água, glicol e metano) que não são correlacionados facilmente. Conseqüentemente, um único parâmetro de interação não é capaz de representar a solubilidade de ambas as fases (GUPTA e OLSON, 2003).

Seria inadequado a aplicação de uma análise quantitativa de parâmetros comparando todas as modelagens apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2, a fim de apontar um modelo como melhor usado como critério sua quantidade de parâmetros, pois existem divergências sobre o objetivo dos modelos. Por exemplo, um modelo usado para cálculos de predição usando como inibidor exclusivamente o metanol, pode ter uma quantidade menor de parâmetros se comparado a um modelo que objetiva cálculos de predição com inibidores eletrolíticos e polares. Este fato não nos permite afirmar que o primeiro modelo é o mais eficiente.

Após observar o quão dependente os cálculos dos parâmetros são de dados experimentais, é evidente a necessidade desses dados para o desenvolvimento de um modelo de predição de formação de hidratos de gás natural. Embora a quantidade de dados experimentais para o equilíbrio de clatratos tenha crescido consideravelmente, assim como a compreensão de tais sistemas, em alguns casos tais dados ainda são muito limitados e/ou inconsistentes. Os métodos preditivos disponíveis são geralmente baseado em correlações empíricas baseadas em dados limitados, o que por conseqüência, causa limitações análogas (ØSTERGAARD, *et al.* 2000).

Tabela 4.5 – Parâmetros usados nos modelos de predição da formação de hidratos analisados.

Autores	Fase Líquida	Fase Líquida	Fase Hidrato	Fase gasosa	Fase gasosa
Prausnitz e Anderson (1986)	-	U_{ji} U_{ji} parâmetros de interação binária UNIQUAC H_{ij} H_{ji} parâmetros para as constantes de Henry.	\square_j = parâmetro Kihara de energia σ_j = parâmetro Kihara de tamanho b_{ij} = parâmetro Kihara <i>hard-core</i> .	k_{ij} = parâmetro binário para Redlich-Kwong.	b_i = parâmetro de Redlich-Kwong $a_i^{(0)}$ = parâmetro de contribuição não polar $a_i^{(1)}$ = parâmetro de contribuição polar.
Du e Guo (1988)	-	Δu = Parâmetro de interação no modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC.	-	k_{ij} , k'_{ij} , l_{ij} = parâmetro binário no modelo PR-RNR	a , b = parâmetros na equação de estado PR \bar{E} = parâmetro no modelo PR-RNR p , q = parâmetros de componente puro no modelo PR-RNR.
Englezos et al. (1991)	a, b, c, d (parâmetros da equação de estado)	Ka, Kb, Kc, Kd (parâmetros de interação binária)	\square_j = parâmetro Kihara de energia σ_j = parâmetro Kihara de tamanho b_{ij} = parâmetro Kihara <i>hard-core</i>	Ka, Kb, Kc, Kd (parâmetros de interação binária)	a, b, c, d (parâmetros da equação de estado)

Autores	Fase Líquida	Fase Líquida	Fase Hidrato	Fase gasosa	Fase gasosa
Tavasoli et al. (2011)	<p>C= fator de forma</p> <p>v^* = tamanho característico</p> <p>ε = energia potencial da profundidade do poço</p> <p>K_{AB} = volume de ligação disponível</p> <p>ε_{HB} = <i>hydrogen-bonding square-well depth</i></p>	<p>a_{ij}, b_{ij} = (parâmetros de interação binária)</p>	<p>a = parâmetro Kihara de energia</p> <p>δ = parâmetro Kihara <i>hard-core</i></p> <p>σ = parâmetro Kihara de tamanho</p>	<p>a_{ij}, b_{ij} = (parâmetros de interação binária)</p>	<p>C= fator de forma</p> <p>v^* = tamanho característico</p> <p>ε = energia potencial da profundidade do poço</p> <p>K_{AB} = volume de ligação disponível</p> <p>ε_{HB} = <i>hydrogen-bonding square-well depth</i> (parâmetros para cada componente puro associado)</p>
Galicia-Andrés e Medeiros (2016)	<p>a_{0i}, c_{1i} = parâmetros energéticos no EoS CTS.</p> <p>b_i = Parâmetro de co-volume para componentes puros na EoS CTS.</p> <p>v_{ij}, E_{ij} = parâmetros para compostos puros para a contribuição de associação.</p>	<p>k_{ij} = parâmetro de interação binária para corrigir a regra média geométrica</p> <p>l_{ij} = parâmetro de interação binária para corrigir a regra média aritmética para a energia de associação cruzada</p>	<p>A_{mj}, B_{mj} = parâmetros de Parrish–Prausnitz.</p>	<p>k_{ij} = parâmetro de interação binária para corrigir a regra média geométrica</p> <p>l_{ij} = parâmetro de interação binária para corrigir a regra média aritmética para a energia de associação.</p>	<p>a_{0i}, c_{1i} = parâmetros energéticos no EoS CTS.</p> <p>b_j = Parâmetro de co-volume para componentes puros na EoS CTS.</p>

Autores	Fase Líquida	Fase Líquida	Fase Hidrato	Fase gasosa	Fase gasosa
Tohidi et al. (2005)	A, B = parâmetros de força iônica	h_{ws} = parâmetro de integração água-sal	α = raio do núcleo Kihara da molécula de gás; σ_{jw} = distância mais próxima do potencial de Kihara; ε_{jw} = parâmetro de energia Kihara		
Zuo e Stenby (1997)	a =parâmetro de energia da EOS b =parâmetro de co-volume da EOS c = parâmetro da EOS	e_3, l_{ij} = parâmetros de interação binária	a_i = raio do núcleo Kihara da molécula de gás i ρ_{0ij} = distância mais próxima do potencial de Kihara ε_{ij} = parâmetro de energia Kihara	e_3, l_{ij} = parâmetros de interação binária	a =parâmetro de energia da EOS b =parâmetro de co-volume da EOS c = parâmetro da EOS
Javanmardi et al. (1998)	e_1, e_2, e_3, e_4 = parâmetros ajustáveis determinados experimentalmente	-	A_{mj}, B_{mj} = parâmetros de Parrish–Prausnitz.	-	-

Autores	Fase Líquida	Fase Líquida	Fase Hidrato	Fase gasosa	Fase gasosa
Kwaterski e Herri (2014)	A_ϕ = parâmetro de Debye-Huckel	$\tau_{jm}, \tau_{jC,AC}, \tau_{jA,CA}$ = parâmetros de energia de interação	a_j = raio do núcleo Kihara da molécula de gás i σ_{jw} = distância mais próxima do potencial de Kihara ε_{jw} = parâmetro de energia Kihara	-	a, b = parâmetros da EOS de Soave-Redlich-Kwong.
Englezos e Bishnoi (1988)	-	$\beta_0, \beta_1, \beta_2$ = parâmetros ajustáveis para o modelo de coeficiente de atividade de Pitzer.	Uso de constantes retiradas de Parrish e Prausnitz (1972).	-	-
Masoudi et al. (2003)	a, b, c, α = parâmetros para componentes puros para a EOS.	k_{ij} = parâmetro clássico de interação binária l_{pi} = parâmetro de interação binária entre o componente polar e os outros componentes.	-	k_{ij} = parâmetro clássico de interação binária l_{pi} = parâmetro de interação binária entre o componente polar e os outros componentes.	a, b, c, α = parâmetros para componentes puros para a EOS.

Autores	Fase Líquida	Fase Líquida	Fase Hidrato	Fase gasosa	Fase gasosa
Zuo <i>et al.</i> (1996)	$a, b, c =$ parâmetros para componentes puros para a EOS.	$k_{gw}, k_{sw}, A_{ij} =$ parâmetros de interação binária $k_{wi} =$ parâmetros de interação binária para sistemas contendo metanol.	Apenas uso de constantes.	$k_{ij} =$ parâmetro de interação binária.	$a, b, c =$ parâmetros para componentes puros para a EOS.
Liao <i>et al.</i> (1999)	$a, b, c =$ parâmetros para componentes puros para a EOS.	$k_{ij} =$ parâmetro íon-água. $a_0, a_1 =$ parâmetro íon-metanol.	Apenas uso de constantes.	-	$a, b, c =$ parâmetros para componentes puros para a EOS.
Hsieh <i>et al.</i> (2011)	$q =$ parâmetro UNIQUAC de superfície $r =$ parâmetro UNIQUAC de superfície de volume	$\tau_{ij}, \tau_{ji} =$ parâmetros de interação da UNIQUAC. $k_{ij} =$ parâmetro de interação binária para regra de mistura vdW.	$A_{mj}, B_{mj} =$ parâmetros de Parrish–Prausnitz.	$k_{ij} =$ parâmetro de interação binária.	$a, b =$ são parâmetros dependentes da espécie

Autores	Fase Líquida	Fase Líquida	Fase Hidrato	Fase gasosa	Fase gasosa
Moradi et al. (2013)	l_i = o parâmetro de forma na equação UNIQUAC. r_i = parâmetro UNIQUAC de superfície de volume q_i = parâmetro UNIQUAC de superfície.	u_{ij}, u_{ji} = parâmetros ajustáveis para energia de interação entre componentes diferentes ou semelhantes a_{EE}, a_{EW} = parâmetros binários ajustáveis.	-	-	-
Delavar e Haghtalab (2015)	q = parâmetro UNIQUAC de superfície r = parâmetro UNIQUAC de superfície de volume	η_{ij}, η_{ji} = parâmetros de interação binário UNIQUAC.	-	-	a = parâmetro de atração da EOS de SRK b = parâmetro de volume da EOS de SRK
Osfouri et al. (2015)	a_1, a_2, b_1, b_2 = parâmetros da equação de Margules.	$\lambda_{ji}, \lambda_{ji}$ = parâmetros para o modelo de coeficiente de atividade N-NRTL-NRF.	a_j = raio do núcleo Kihara da molécula de gás i σ_{jw} = distância mais próxima do potencial de Kihara ε_{jw} = parâmetro de energia Kihara	-	-

5. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi realizada uma revisão sobre a inibição de hidratos de gás natural, em que foi abordado o que é hidrato, suas principais estruturas formadas, suas características e os diversos métodos existentes para a inibição do mesmo, com ênfase nos inibidores termodinâmicos.

As condições de formação dos hidratos são baixa temperatura e alta pressão, essas condições termodinâmicas são comuns em poços produtores de gás natural. Esse cenário pode causar problemas durante operações de extração e transporte do gás natural caso haja aglomeração dos hidratos. A injeção de inibidores vem minimizando os prejuízos e mantendo a segurança durante estas operações para as companhias de gás natural.

O panorama de aditivos com capacidade de atuar com inibidores de hidratos é amplo e continua crescendo, começando com o uso de metanol, passando para os eletrólitos os inibidores de baixa dosagem e, finalmente, incluindo os testes com o potencial dos líquidos iônicos como inibidores.

Existem três classes principais de inibidores: termodinâmicos, cinéticos e antiaglomerantes. Os inibidores termodinâmicos englobam álcoois, glicóis e sais, sendo a classe mais antiga e mais utilizada para inibição de hidratos. Como consequência, os inibidores termodinâmicos possuem uma base de dados experimentais capaz de fornecer suporte para o desenvolvimento de modelos para predição de formação de hidratos de gás natural. A modelagem pode ser construída utilizando vários métodos, a partir de equações de estado, modelos de energia de Gibbs em excesso ou por meio de teorias, como a de van der Waals-Platteeuw ou a teoria Estatística de Fluidos Associativos.

Com a análise de dezessete modelos para inibição de hidratos com o uso de inibidores termodinâmicos, pôde-se notar como os modelos desenvolvidos para álcoois e glicóis são diferentes comparados a modelos criados para a inibição com eletrólitos. Assim como a tendência que o cenário de modelagem de inibidores de hidratos vem seguindo ao longo dos anos, foi possível observar também as mudanças adotadas pelos pesquisadores, como a substituição das equações de estado cúbicas por modelos de Gibbs em excesso nas modelagem de fase líquida.

A partir dos dezessete trabalhos discutidos, foi possível encontrar modelos com aplicabilidade tanto para glicóis, quanto para álcoois e sais. A análise de suas particularidades

mostrou os modelos mais adequados para cada caso. Os modelos criados por Tavasoli *et al.* (2011) e Galicia-Andrés e Medeiros (2016) demonstraram ser os mais interessantes e atuais quando o objetivo é a modelagem de sistemas contendo apenas inibidores das funções álcoois e glicóis. Em ambas as modelagens, tem-se a adição de termo associativo, considerando a contribuição das ligações de hidrogênio e gerando resultados mais precisos. Além disso, o trabalho de Galicia-Andrés e Medeiros (2016) apresenta uma das maiores faixas de abrangência de temperatura e pressão para aplicabilidade, ultrapassando a pressão de 50 MPa e com temperaturas mais baixas que 250K.

Para sistemas contendo apenas sais como inibidores, modelos relevantes para prever as condições termodinâmicas do sistema são os desenvolvidos por Englezos e Bishnoi (1988) e Hsieh *et al.* (2012). O primeiro não apresenta uma grande variedade de sais. Entretanto os autores modelaram os mais utilizados na indústria ($NaCl$, KCl , $CaCl_2$), assim como soluções mistas desses. O modelo também apresenta uma ampla faixa de temperatura e pressão para sua aplicação, maior que mais de 80% dos trabalhos de modelos eletrolíticos. Em contraste, o modelo proposto por Hsieh *et al.* (2012), apresenta a maior variedade de sais modelados, com inclusão também de soluções mistas. Além disso, os autores desenvolveram uma modelagem a partir da UNIQUAC e outra com o uso da COSMO-SAC, mostrando que ambos os métodos produziram bons resultados, sendo a maior diferença localizada na quantidade de parâmetros necessária em cada um dos modelos. Contudo, o trabalho de Hsieh *et al.* (2012) apresenta uma desvantagem na faixa de pressão modelada (até 20MPa), enquanto o trabalho de Englezos e Bishnoi (1988) consegue ultrapassar pressões de 30MPa.

Finalmente para sistemas onde há presença de inibidores eletrolíticos + álcool/glicol, o modelo que mais se destacou foi o proposto por Delavar e Haghtalab (2015). Contendo a maior variedade de misturas, o modelo é um dos poucos a considerar o uso do DEG (dietilenoglicol), além dos frequentemente encontrados MEG e TEG (monoetilenoglicol e trietilenoglicol). Os autores também foram uns dos únicos a otimizar seus parâmetros diretamente através de dados de hidratos, eliminando assim qualquer dependência com vários dados de ELV. A composição de gás natural utilizada foi simples, contendo apenas hidratos de componentes puros dos componentes mais comuns ao gás natural (metano, etano, propano, gás carbônico). Contudo, os autores incluíram a solubilidade dos gases através da Lei de Henry, em contraponto a muito trabalhos que consideraram os gases com solubilidade desprezível.

Foi possível notar também, por meio da revisão bibliográfica, a expansão na variedade de inibidores de hidratos que vem ocorrendo. Diferentes tipos de compostos químicos vêm sendo testados quanto a sua capacidade de inibir hidratos de gás natural e obtendo êxito, como

os líquidos iônicos. Além dos compostos que possuem potencial de inibição sinérgico, podendo estes serem a solução econômica para aditivos que exigem uma grande concentração em peso para inibir os hidratos em sistemas com alta pressão como extração em águas ultraprofundas. Conclui-se que o cenário dos inibidores de hidratos encontra-se em um momento de grande crescimento, acompanhando a exploração do potencial energético do gás natural. Este é um campo de pesquisa com o objetivo de aumentar o lucro das companhias de petróleo e gás natural, através da busca de métodos mais econômicos para se evitar a formação dos hidratos.

6. REFERÊNCIAS

ABOLALA, M.; VARAMINIAN, F. **Thermodynamic model for predicting equilibrium conditions of Clathrate hydrates of noble gases + light hydrocarbons: Combination of Van der Waals- Platteeuw model and sPC-SAFT EoS.** J. Chem. Thermodynamics, 2014.

ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. **Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems,** AIChE Journal, v. 21, n. 1, pp. 116–128, 1975.

ALEXANDROV, I.; GERASIMOV, A.; GRIGORIEV, B. **Modeling and calculation of thermodynamic properties and phase equilibria of oil and gas condensate fractions based on two generalized multiparameter equation of state.** International Journal Fluid Phase Equilibria, 2016.

ALMEIDA, L. M. T. R.; **Prevenção de Hidrato com Adição de Inibidores.** Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2015.

ANDRADE, A. R. **Hidratos no Âmbito de Perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato.** Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica, 2009.

ARJMANDI, M.T.; TOHIDI, B.; DANESH, A.; TODD, A.C. **Is subcooling the right driving force for testing low-dosage hydrate inhibitors?** Chemical Engineering Science, vol. 60, pp. 1313–1321, 2005.

ASHOUR, I.; AL-RAWAHI, N.; VAKILI-NEZKHAAD G. **Applications of Equations of State in the Oil and Gas Industry.** INTECH, 2011.

ATIK, Z.; WINDMEIER, C.; OELLRICHM L. R. **Experimental Gas Hydrate Dissociation Pressures for Pure Methane in Aqueous Solutions of $MgCl_2$ and $CaCl_2$ and for a (Methane + Ethane) Gas Mixture in an Aqueous Solution of $(NaCl + MgCl_2)$.** J. Chem. Eng. Vol. 51, 2006.

AVLONITIS, D.; TODD, A.C.; DANESH, A. **A rigorous method for the prediction of gas hydrate inhibition by methanol in multicomponent systems.** Proc. First Int. Offshore and Polar Engineering Conf., Edinburgh, 11-16 August 1991.

BAPTISTA, J. M. M. **Análise de formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. Monografia do Projeto Final de Curso, UTFPR, Campos Curitiba, Brasil, 2007.

BARKAN, E. S.; SHEININ, D. A. **A General Technique for the Calculation of Formation Conditions of Natural Gas Hydrates**. Fluid Phase Equilibria, vol. 86, 1993.

BAVOH, C. B.; LAL, B.; KEONG, L. K.; JASAMAI, M. B.; IDRESS, M. B. **Synergic Kinetic Inhibition Effect of EMIM-Cl + PVP on CO₂ Hydrate Formation**. Procedia Engineering vol.148, p.1232 – 1238, 2016.

BISHNOI, P. R.; DHLOABHAI, P. D. **Experimental study on propane hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions**. Fluid Phase Equilib., 1993.

BOLLAS, G.; CHEN, C.-C.; BARTON, P., **Refined electrolyte-NRTL model: activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems**. A.I.C.H.E. J. Vol. 54, p. 1608–1624, 2008.

BULLIN, K. A., BULLIN, J. A. **Optimizing Methanol Usage for Hydrate Inhibition in a Gas Gathering System**. Texas, 2004.

CHA, M.; SHIN, K.; SEO, Y.; SHIN, J-Y.; KANG, S-P. **Catastrophic Growth of Gas Hydrates in the Presence of Kinetic Hydrate Inhibitors**. J. Phys. Chem. A, vol. 117, 2013.

CHAPMAN, W.G.; GUBBINS, K.E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. **New reference equation of state for associating liquids**. Ind. Eng. Chem. Res., 1989.

CHEN. C.-C.; EVANS, L.N.. **A local composition model for the excess gibbs energy of aqueous electrolyte systems**. A.I.C.H.E. J. Vol. 32, p. 444–454, 1986.

CHEN, C.-C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS L. B. **Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems**. AIChE J. 1982.

CHEN, G.J.; GUO T.M. **A new approach to gas hydrate modelling**. Chem Engn J, vol. 71, 1998.

CHU, C-K.; LIN, S-T.; CHEN, Y-P.; CHEN P-C.; CHEN L-J. **Chain length effect of ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride on the phase equilibrium of methane hydrate.** Fluid Phase Equilibria. Vol. 213, 2015.

CHUEH, P . L.; PRAUSNITZ, J. M. **Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volumes in Nonpolar Liquid Mixtures,** AIChE J., 1967.

CHVIDCHENKO, V. **Estudo Comparativo do Desempenho das Equações de Estado CPA, SRK e PR na Modelagem de Sistemas de Interesse para a Indústria do Gás Natural.** Mestrado, UFRJ. 2008

CIÊNCIA SEM FRONTEIRAS. **Petrobras.** Disponível em: <<http://www.cienciasemfronteiras.gov.br/web/csf/petrobras>>. Acesso em 04 de setembro de 2017.

CNI – CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Gás natural: uma alternativa para uma indústria mais competitiva,** Brasília, 2013.

COHEN, J. M.; WOLF, P. F.; YOUNG, W. D. **Enhanced hydrate inhibitors: powerful synergism with glycol ethers.** Energy Fuels 12, p, 216–218, 1998

COVINGTON, Kimberly C.; COLLIE III, John T; BEHRENS Steven D. **Selection of Hydrate Suppression Methods for Gas Streams.** Bryan Research & Engineering, Bryan, Texas, 2006.

DAMODARAN, S.; PARKIN K. L.; FENNEMA O. R. **Química de Alimentos de Fennema.** 4 ed; Artmed; Porto Alegre, 2010.

DELAVAR, H.; HAGTALAB, A. **Thermodynamic modeling of gas hydrate formation conditions in the presence of organic inhibitors, salts and their mixtures using UNIQUAC model,** Fluid Phase Equilibria, 2015.

DILL, K. A.; TRASKETT, T. M.; VOJKO, V.; HRIBAR-LEE, B. **Modelling water, the hydrophobic effect, and ion solvation.** Annu. Rev. Biophys. Struct., 2005.

DHOLABHAI, P. D.; ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, P. R. **Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions.** Can. J. Chem. Eng., 1991.

DU Y.-H.; GUO, T.-M. **Prediction of Hydrate Formation for Systems Containing Methanol.** Chem. Eng. Sci. vol. 45, 893-900, 1990.

DUFAL, S.; GALINDO, A.; JACKSON, G.; HASLAM, A. J. **Modelling the effect of methanol, glycol inhibitors and electrolytes on the equilibrium stability of hydrates with the SAFT-VR approach.** *Molecular Physics* Vol. 110, p.1223–1240, 2012.

DUPONT, J., **On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids.** *Journal of Brazilian Chemical Society* 15, 341–350, 2004.

DUPONT, J., de Souza, R.F., SUAREZ, P.A.Z. **Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis.** *Chemical Reviews* 102, 3667–3691, 2002.

EARLE, M.J.; MCCORMARC, P.B.; SEDDON, K.R. **Regioselective alkylation in ionic liquids.** *Chemical Communications*, p. 2245–2256, 1998.

ENGLEZOS, P.; HUANG, Z.; BISHNOI, P.R. **Prediction of natural gas hydrate formation conditions in the presence of methanol using the Trebble–Bishnoi equation of state.** *J. Can. Pet. Technol.* 30, p. 148–155, 1991.

ENGLEZOS, P.; BISHNOI, P. R. **Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Electrolyte Solutions.** *AIChE J.* Vol. 34, 1988.

ENGLEZOS, P.; LI, X-S.; WU, H-J. **Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in the Presence of Methanol, Glycerol, Ethylene Glycol, and Triethylene Glycol with the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State,** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006.

ERFANI, A.; P VARAMINIAN, F; MUHAMMADI, M. **Gas Hydrate Formation Inhibition Low Dosage Hydrate Inhibitors.** *Proceedings of the 2nd National Iranian Conference on Gas 13 Hydrate,* Semnan University, 2014.

FIROOZABADI, A; KATZ, D.L. **Predicting Phase Behavior of Condensate Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients,** *Journal of Petroleum Technology* 1649-55; *Trans., AIME,* 265, 1978.

FIROOZABADI, A.; YORK, J. D. **Effect of brine on hydrate antiagglomeration.** *Energy & Fuels,* 2009.

FIROOZABADI, A. **Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs,** McGraw-Hill, 1989.

FROSTMAN, L. M.; **Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems.** *Society of Petroleum Engineers,* 2000.

FULONG, N; LING, Z.; YOUNZHONG T.; GUOSHENG, J.; MAOYONG, S. **Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling**, Journal of Natural Gas Chemistry. Vol. 19, p. 234–240, 2010.

GALICIA-ANDRÉS, E.; MEDEIROS, M. **Hydrate Equilibrium Modelling with the Cubic two-state Equation of State**. J. Mex. Chem. Soc vol.60 no.4, 2016.

GANS, L. H. A. **Modelo de Predição para o Crescimento de Hidratos em Paredes de Tubulações**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materias, UTFPR – Campus Curitiba, 2016.

GOLDBERG, I. **Functional Foods, Designer Foods, Pharmafoods, Nutraceuticals**. Chapman & Hall, New York, NY, 1994.

GUO, B.; SONG S.; GHALAMBOR, A.; LIN T. **Offshore Pipelines**. 2ed, Gulf Professional Publishing, 2013.

GUPTA, S.; OLSON J. D. **Industrial Needs in Physical Properties**. Ind. Eng. Chem. Res., 42, p.6359–6374, 2003.

GUPTA, P.; SAKTHIVEL, S.; SANGWAI, J.S. **Effect of Aromatic/Aliphatic based Ionic Liquids on the Phase Behavior of Methane Hydrates: Experiments and Modeling**, J. Chem. Thermodynamics, 2017.

HAGHIGHI, H; CHAPOY, A. TOHIDI, B. **Methane and Water Phase Equilibria in the Presence of Single and Mixed Electrolyte Solutions Using the Cubic-Plus-Association Equation of State**. Oil & Gas Science and Technology, Vol. 64, 2009.

HAGHTALAB, A.; ASADOLLAHI, A. **An excess Gibbs energy model to study the phase behavior of aqueous two-phase systems of polyethylene glycol/dextran**. Fluid Phase Equilibria, 2000.

HAGHTALAB, A.; MAZLOUMI, S.H. **A Nonelectrolyte Local Composition Model and its Application in the Correlation of the Mean Activity Coefficient of Aqueous Electrolyte Solutions**, Fluid Phase Equilibria, vol. 275, p. 70–77, 2009.

HAGHTALAB, A.; MAZLOUMI, S.H. **A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions**. Fluid Phase Equilib. Vol. 285, 2009.

HAGHTALAB, A.; VERA H. **A Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Solutions**, *AIChE J.* 1988.

HAIJW, M.; CHAPOY, A.; COQUELET, C.; LAUERMANN, G. **Prediction of methanol content in natural gas with the GC-PR-CPA model**. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol 27, p. 745-750, 2015.

HALE, A.H.; DEWAN, A.K.R. **Inhibition of gas hydrates in deepwater drilling**. SPE/IADC 18638. 1989 SPE/IADC Drilling Conference, February 8–March 3, New Orleans, Louisiana, 1989.

HASHEMI, H. **Application of Gas Hydrates in Cold Storage Technology: Experimental Study and Thermodynamic Modeling**. University of KwaZulu-Natal, 2015.

HEMMINGSSEN, P. V.; LI, X.; KINNARI, K. **Hydrate Plugging Potential in Underinhibited Systems**, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vancouver, British Columbia, 2008.

HOLDER, G. D.; CORBIN G.; PAPADOPOULOS, K. D. **Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane Argon and Krypton**, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1980.

HSIEH, M.; YEH, Y.; CHEN, Y.; CHEN, P.; LIN, S.; CHEN, L. **Predictive Method for the Change in Equilibrium Conditions of Gas Hydrates with Addition of Inhibitors and Electrolytes**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012.

HUDDLESTON, J.G.; WILLAUER, H.D.; SWATLOSKI, R.P.; VISSER, A.E.; ROGERS, R.D., **Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid–liquid extraction**. *Chemical Communications*, 1765–1766, 1998.

HUNT, A. **Fluid properties determine flow line blockage potencial**. *Oil&Gas Journal*, Texaco Ltd, London, 1996.

HUO, H. J.; WANG, R. H.; NI, H. J.; LIU, Y. L. **An Experimental Study on the Synergetic Effects of Kinetic and Thermodynamic Gas Hydrate Inhibitors**, *Petroleum Science and Technology*, p. 1940-1947, 2014.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY – IEA. **World Energy Outlook 2009**, França, 2009.

JAVANMARDI, J.; MOSHFEGHIAN, M.; MADDOX, R.N. **Simple Method for Predicting Gas-Hydrate-Forming Conditions in Aqueous Mixed-Electrolyte Solutions**, Energy and Fuels 12, p. 219–222, 1998.

JOHN, V. T.; HOLDER, G. D; PAPADOPOULOS, K. D. **A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates**. A.I.Ch.E. J. vol. 31, 1985.

KAKATI, H.; MANDAL, A.; LAIK, S. **Synergistic effect of Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) and L-tyrosine on kinetic inhibition of $CH_4 + C_2H_4 + C_3H_8$ hydrate formation**. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016.

KAKITANI, C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidratos de Metano e da Mistura Metano e Dióxido de Carbono**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materias, UTFPR – Campus Curitiba, 2014.

KAMATH, V. A.; GODBOLE, S. P. **Evolution of hot brine stimulation technique for gas hydrate production from natural gas hydrates**. J. Pet. Technol. Vol. 39, 1987.

KATZ, D. L.; KORNEILL, D.; KOBAYASHI, R.; POETTMANN, F. H.; VARRY, J. A.; ELENBAAS, J. R.; WEINAUG, C. F. **Handbook of Natural Gas Engineering**. New York: McGraw-Hill, 1959.

KELLAND MA. **History of the development of low dosage hydrate inhibitors**. Energy Fuels, p. 825–47, 2006.

KIHARA, T. **The second virial coefficient of non-spherical molecules**. J. Phvs. Soc. Japan 6, 289. 1951.

KIM, J.; SHIN, K.; SEO, Y.; CHO, S J.; LEE J. D. **Synergistic hydrate inhibition of monoethylene glycol with poly(vinylcaprolactam) in thermodynamically underinhibited system**. J Phys Chem B. 2014.

KOH, C. A.; SLOAN E. D.; SUM, A. K.; WU D. T. **Fundamentals and Applications of Gas Hydrates**. Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2011.

KOH, C. A.; WESTACOTT, R. E.; ZHANG, W.; HIRACHAND, K.; CREEK, J.L.; SOPER, A. K. **Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition**. Fluid Phase Equilibria, 2002.

KONTOGEORGIS G. M.; FOLAS, G. **Thermodynamic Models for Industrial Applications—From classical and advanced mixing rules to association theories**; Wiley: Amsterdam, 2010.

KONTORGEORGIS, G. M.; VOUSAS, E. C.; YAKOUMIS, I. V.; TASSIOS, D. P. **An equation of state for associating fluids**. Industrial & engineering chemistry research, 1996.

KWATERSKI, M.; HERRI, J-M. **Modelling of gas clathrate hydrate equilibria using the electrolytenon-random two-liquid (eNRTL) model**. Fluid Phase Equilibria, Vol. 371, 2014.

LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Determining gas hydrate kinetic inhibitor effectiveness using emulsions**. Chem. Eng. Sci. vol. 64, pp. 180–184, 2009.

LIN, S.-T., SANDLER, S. I. **A Priori Phase Equilibrium Prediction from a Segment Contribution Solvation Model**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 41, pp. 899– 913, 2002.

LI, X.; WU, H.; ENGLEZOS, P. **Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in the Presence of Methanol, Glycerol, Ethylene Glycol, and Triethylene Glycol with the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State**. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 45, p. 2131-2137, 2006.

LIAO, J.; MEI, D.-H.; YANG, J.-T.; GUO, T.-M. **Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Solutions Containing Electrolytes and (Electrolytes + Methanol)**, Ind. Eng. Chem. Res. 38, p. 1700– 1705, 1999.

LOPEZ-ECHEVERRY, J. S.; REIF-ACHERMAN, S.; ARAUJO-LOPEZ, E. **Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics**. International Journal Fluid Phase Equilibria, vol, 447, 2017.

MAKOGON, Y. F.; **Natural gas hydrates – A promising source of energy**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, vol. 2, pp. 49–59, 2010.

MARTINS, D. G. dos R.; VASCONCELOS, J. M. do A.; NETO, S. F. da S. **Estudo sobre a Formação, Prevenção e Combate a Hidratos de Gás Natural**. 22 Congresso Nacional de Transporte Aquaviário, Construção Naval e Offshore, Sobena, 2008.

MASOUDI, R.; ARJMANDI, M.; TOHIDI, B. **Extension of Valderrama–Patel–Teja equation of state to modelling single and mixed electrolyte solutions**. Chemical Engineering Science, 2003.

MCKOY, V.; SINANOGLU, O. **Theory of dissociation pressures of some gas hydrates.** J. them. Phys. 38. 2946, 1963.

MEDEIROS, Mabelle B. O. De. **Estudo da formação de hidratos de gás.** Universidade Federal Fluminense, UFF, 2009.

MEDEIROS, M; ARREDONDO, P. T. **Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 47, 5723-5733, 2008.

MENTEN, P. D.; PARRISH W. R.; SLOAN E. D. Sloan. **Effect of Inhibitors on Hydrate Formation,** IEC Proc. Des. Dev., 1981.

MOKHATAB, S.; POE W. A. **Processamento e Transmissão de Gás Natural.** Elsevier Editora Ltda, 2ed, 2014.

MOLLERUP, J. **A note on excess Gibbs energy models, equations of state and the local composition concept.** Fluid Phase Equilibria. Vol. 7, 1981.

MORADI, S.; HAGHTALAB A.; FAZLALI, A. **Prediction of hydrate formation conditions in the solutions containing electrolyte and alcohol inhibitors and their mixtures using UNIQUAC-NRF models,** Fluid Phase Equilibria, 2013.

MORAIS, J. M. de. **Pétroleo em Águas Profundas,** uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Brasília, 2013.

MORIDIS, G. J. **Numerical studies of gas production from methane hydrates.** SPE J., 2003.

MULLER, E. A.; GUBBINS, K. E. **Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches.** Ind. Eng. Chem. Res. 2001.

MUZYCHKA Y.; ABDI, M. A.; JASSIM, E. **A new approach to investigate hydrate deposition in gas-dominated flowline.** Journal of Natural Gas Science and Engineering. Vol. 2, pp. 163-177, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASHED, O.; DADEBAYEV, D.; KHAN, M. S.; BAVOH, C. B.; LAL, B.; SHARIFF, A. M. **Experimental and modelling studies on thermodynamic methane hydrate inhibition in the presence of ionic liquids.** Journal of Molecular Liquids, Vol. 249, 2017.

NG, H. J.; ROBINSON, D. B. **The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water Systems,** Ind. Eng. Chem. Fund., 1976.

NOTZ, K.; BUMGARTNER, S. B.; SCHANEMAN, B. D.; TODD J. L., **The Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems.** 27th Annual Offshore Technology Conference; Offshore Technology Conference: Houston, TX, p. 719-730, 1995.

OHTAKI H.; RADNAI, T. **Structures and dynamics of hydrated ions.** Chem. Rev. 93, 1993.

OSFOURI, S.; AZIN, R.; GHOLAMNI, R.; IZADPANAH A. A., 2015. **Modeling hydrate formation conditions in the presence of electrolytes and polar inhibitor solutions.** The Journal of Chemical Thermodynamics, 89, p, 251-263, 2015.

OSTERGAARD, K.; TOHIDI B.; DANESH A.; TODD A. **Gas hydrates and offshore drilling predicting the hydrate free zone,** Ann. New York Acad. Sci. , 912, 411–419, 2000.

PATEL, N. C.; TEJA, A. S. **A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures.** Chemical Engineering Science, Vol. 37, 1981.

PATWARDHAN, V. S.; KUMAR, A. **A Unified Approach for Prediction of Thermodynamic Properties of Aqueous Mixed-Electrolyte Solutions. Part I: Vapor Pressure and Heat of Vaporization.** AIChE J. Vol. 32 (9), p. 1419–1428, 1986.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. **Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures,** IEC Proc. Des. Dev., 1972.

PEREIRA, M. Larissa. **Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases de sistema de CO₂+Álcoois.** Universidade Federal do Paraná, UFPR, 2013.

PETKOVIC, M.; SEDDON, K. R.; REBELO, L. P. N.; PEREIRA, C. S. **Ionic liquids: A pathway to environmental acceptability.** Chem. Soc. Rev. 40, 1383–1403, 2011.

PINTO, R. L. A. **Estudo Teórico e Experimental das Forças de Resistência do Deslocamento de um Plugue de Gelo em uma Tubulação.** Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, UFRJ, 2015.

PORZ, L. O.; CLARKE, M. A.; OELLRICH, L. R. **Experimental investigation of methane hydrates formation condition in the presence of KNO_3 , MgSO_4 and CuSO_4** . J. Chem. Eng. Data, 2010.

PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, F. E. **Inhibition of Gas Hydrates by Methanol**. AIChE Journal, Vol. 32, 1986.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice-Hall, 1999.

RASOOLZADEH, A.; JAVANMARDI, J.; ESLAMIMANESH, A.; MOHAMMADI A. H. **Experimental study and modeling of methane hydrate formation induction time in the presence of ionic liquids**, Journal of Molecular Liquids, vol. 221, p. 149–155, 2016.

SA, J.; KWAK, G.; LEE, B. R.; PARK, D.; HAN, K.; LEE, **Hydrophobic amino acids as a new class of kinetic inhibitors for gas hydrate formation**. Nature Research Journal, 2013.

SANTIS, R.; BREEDVELD, G. J. F.; PRAUSNITZ J. M. **Thermodynamic Properties of Aqueous Gas Mixtures at Advanced Pressures**, IEC Proc. Des. Dev., 1974.

SAMI, N.; SANGWAI, J.; SUBRAMIAN, B. **Gas Hydrate Applications and Problems in Oil and Gas Industry**. Internacional Journal of Scientific & Engineering Research, Vol 4 2013.

SAW, V. K.; DAS, B. B.; AHMAD, I.; MANDAL, A.; LAIK, S. **Influence of Electrolytes on Methane Hydrate Formation and Dissociation**, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2014.

SEFIDROODI, H.; CHUA, P. C.; KELLAND, M. A. **THF hydrate crystal growth inhibition with small anionic organic compounds and their synergistic properties with the kinetic hydrate inhibitor poly(N-vinylcaprolactam)**. Chemical Engineering Science. Vol. 66, 2011.

SINGH, N. **How and why does statistical mechanics work**. Physical Research Laboratory, India, 2011.

SILVA, A. T. **Influência da temperatura na adsorção do corante azul de metileno utilizando serragem de *Pinus elliottii* como um adsorvente alternativo: um modelo para o tratamento de efluentes têxteis**. Trabalho de conclusão de curso - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

SLOAN, E.D. **Hydrate Engineering. Monograph**. Richardson, Texas, 2000.

SLOAN, E. D. **A Changing Hydrate Paradigm – From Apprehension to Avoidance to Risk Management.** Fluid Phase Equilibria, v. 228-229, pp. 67-74, 2005.

SLOAN, E. D. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1998.

SLOAN, E. D.; KHOURY, F. M.; and KOBAYASHI, R. **Water Content of Methane Gas in Equilibrium with Hydrates**, Ind. EnE. Chem. Fund., 1976.

SLOAN, E. D.; KOH, C.A. **Clathrate Hydrate of Natural Gases**. 3aEd, Flórida, E.U.A. Editora CRC Press, 2008.

SLOAN E. D, SUM A. K, KOH C. A, CREEK J. L, BALLARD A. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. New York: Elsevier, 2010.

SMIGLAK, M.; REICHERT M. W.; HOLBREY J. D.; WILKES, S. J.; SUN, L.; THRASHER, J. S.; KIRICHENKO, K.; SINGH, S.; KATRIZKYC, A. R.; ROGERS, R. D. **Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?** Chem. Commun. 2006.

SHIN K.; **Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies.** PNAS, vol 110, no 21, 2013.

SOUSA, F. J. R. de. **O Setor de Gás Natural no Mundo**. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados. 2010

SUM, A.K.; KOH, C.A.; SLOAN, E.D. **Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 48, pp. 7457-7465, 2009.

TARIQ, M.; ROONEY, D.; OTHMAN, E.; APARICIO, S.; ATILHAN, M.; KHRAISHEH, M. **Gas Hydrate Inhibition: A Review of the Role of Ionic Liquids**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014.

TAVASOLI, H.; FEYZI, F.; DEGHANI, M. R; ALAVI, F. **Prediction of gas hydrate formation condition in the presence of thermodynamic inhibitors with the Elliott–Suresh–Donohue Equation of State**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 77 p. 93–103, 2011.

TIEN C. L.; LIENHARD J. H. **Statistical Thermodynamics**. Holt, New York, 1971.

TOHIDI, B.; DANESH, A.; TODD, A. C. **Modelling single and mixed electrolyte solutions and its applications to gas hydrates**. Institution of Chemical Engineers. Department of Petroleum Engineering Heriot-Watt University Edinburg, 2005.

TRENTINI, M.; PAIM, L. **Pesquisa em Enfermagem. Uma modalidade convergente-assistencial**. Florianópolis: Editora da UFSC, 1999.

VAN DER WAALS I. H; PLATTEEW J. C., **Clathrate solutions**. Adv. Chem. Phys. 2, 1959.

VALDERRAMA, J. O. **A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Their Mixtures**. J. Chem. Eng. Jpn. 1990.

VIDAL, Jean. **THERMODYNAMICS - application in chemical engineering and the petroleum industry**. Editions Technip, Paris, 2003.

YAN, W.; KONTOGEORGIS, G. M.; STENBY, E. H. **Application of the CPA equation of state to reservoir fluids in presence of water and polar chemicals**. Fluid Phase Equilibria, vol. 276. p. 75-85. 2009

YARBOROUGH, L. **Application of a Generalized Equation of State to Petroleum Reservoir Fluids**. American Chemical Society, Chicago, IL, 1979.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. **Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria**. AIChE Journal, Vol. 46, No. 1, 2000.

WELLS, A.S.; COOMBE, V.T. **On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids**. Organic Process Research & Development, 2006.

XIAO, C.; ADIDHARMA, H. **Dual function inhibitors for methane hydrate**. Chem. Eng. Sci. vol. 64, pp. 1522–1527, 2009.

XU, S.; FAN, S.; FANG, S.; WANG, Y.; LANG, X. **Excellent synergy effect on preventing CH₄ hydrate formation when glycine meets polyvinylcaprolactam**. Fuel. Vol. 206 pp. 19–26, 2017.

ZUO, Y.-X.; GOMMESEN, S.; GUO, T.-M. **Equation of state Based Hydrate Model for Natural gas Systems Containing Brine and Polar Inhibitor**, The Chin. J. Chem. Eng. 4 p. 189–202, 1996.

ZUO, Y.-X.; STENBY, E. H. **Prediction of Gas Hydrate Formation Conditions in Aqueous Solutions of Single and Mixed Electrolytes**. SPE Journal, Volume 2, 1997.