



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

HARIEL UDI SANTANA MENDES

**Medição Experimental e Modelagem do
Equilíbrio Termodinâmico de Hidratos de
Metano e Dióxido de Carbono em Bases de
Glicerina e Olefina Utilizadas em Fluidos de
Perfuração**

CAMPINAS
2024

HARIEL UDI SANTANA MENDES

Medição Experimental e Modelagem do Equilíbrio Termodinâmico de Hidratos de Metano e Dióxido de Carbono em Bases de Glicerina e Olefina Utilizadas em Fluidos de Perfuração

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo, na área de Exploração.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro

Coorientadora: Profa. Dra. Nara Angélica Policarpo

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO HARIEL UDI SANTANA MENDES, E ORIENTADO PELO PROF. DR. PAULO ROBERTO RIBEIRO.

**CAMPINAS
2024**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M522m Mendes, Hariel Udi Santana, 1995-
Medição experimental e modelagem do equilíbrio termodinâmico de hidratos de metano e dióxido de carbono em bases de glicerina e olefina utilizadas em fluidos de perfuração / Hariel Udi Santana Mendes. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.

Orientador: Paulo Roberto Ribeiro.
Coorientador: Nara Angélica Policarpo.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Engenharia do petróleo. 2. Gás natural - Hidratos. 3. Metano. 4. Dióxido de carbono. 5. Poços de petróleo - Fluidos de perfuração. 6. Glicerina. 7. Olefinas. I. Ribeiro, Paulo Roberto, 1961-. II. Policarpo, Nara Angélica, 1981-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Experimental measurement and thermodynamic equilibrium modeling of methane and carbon dioxide hydrates in glycerin and olefin bases applied for drilling fluids

Palavras-chave em inglês:

Petroleum engineering

Natural gas - Hydrates

Methane

Carbon dioxide

Oil wells - Drilling fluids

Glycerin

Olefins

Área de concentração: Exploração

Titulação: Doutor em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Paulo Roberto Ribeiro [Orientador]

Rosana Fátima Teixeira Lomba

Pedro de Alcântara Pessoa Filho

Nilo Ricardo Kim

José Ricardo Pelaquim Mendes

Data de defesa: 05-03-2024

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-5255-2323>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9676086865390692>

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

**FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

TESE DE DOUTORADO ACADÊMICO

**Medição Experimental e Modelagem do
Equilíbrio Termodinâmico de Hidratos de
Metano e Dióxido de Carbono em Bases de
Glicerina e Olefina Utilizadas em Fluidos de
Perfuração**

Autor: Hariel Udi Santana Mendes

Orientador: Paulo Roberto Ribeiro

Coorientador: Nara Angélica Policarpo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Tese:

Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, Presidente
Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP

Profa. Dra. Rosana Fátima Teixeira Lomba
Departamento de Engenharia Química/UFRJ

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica/USP

Prof. Dr. Nilo Ricardo Kim
REIT/UNICAMP

Prof. Dr. José Ricardo Pelaquim Mendes
Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP

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

Campinas, 05 de março de 2024

Dedicatória

Dedico esta tese de doutorado a dois anjos, que hoje não estão aqui, presentes fisicamente, mas que nestes últimos 4 anos sei que estavam sempre a vigiar e cuidar de mim, enquanto estive longe da minha família e das pessoas que amo. Ao meu avô, Uéliton Mendes, obrigado pelo incentivo à leitura e por ter germinado em mim, a ideia de sempre querer saber mais, mesmo que eu ainda fosse criança e não tivesse uma ideia do que poderia ser a ciência, seja por uma simples caça ao tesouro (mas, que para aquela criança foi a melhor aventura de todas), ou por ter me presenteado com uma caixa de insetos. A minha avó, Anita Santana, agradeço por ter ensinado que através da educação, uma família que nasceu na roça, na zona rural do interior do menor estado do Brasil, não precisaria viver lá para sempre, que poderíamos evoluir e crescer, mas sem nunca esquecermos das nossas raízes. Obrigado por terem plantado a semente. Os frutos estão sendo colhidos.

Também dedico este trabalho às mais de 700 mil vítimas da COVID-19 no Brasil. Vítimas do descrédito à ciência, da desinformação e do negacionismo.

Agradecimentos

Agradeço sobretudo a Deus, pelo dom da vida e pelas possibilidades trilhadas ao longo desta trajetória, por ter me proporcionado saúde e forças para vencer todos e quaisquer obstáculos, além de colocar em meu caminho pessoas amigas e preciosas.

A minha amada família, que mesmo a mais de 1700 km de distância, estão sempre a me apoiar incondicionalmente. A minha mãe e meu pai, Aldeni e Saulo, por terem sempre apostado na minha educação, me incentivado a sempre buscar novas oportunidades e são os que mais compartilham da minha alegria. As minhas irmãs, Chiara e Hannah, por todo carinho e fraternidade.

A minha noiva, Maria, que nestes últimos 4 anos, mesmo à distância, sempre me encorajou a buscar meus sonhos e sempre me fez acreditar que posso ser capaz. Te amo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Roberto Ribeiro, que foi de extrema importância para este trabalho se tornar uma realidade. Sou extremamente grato ao senhor por toda orientação e apoio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A Profa. Dra. Nara Angélica Policarpo, por ter coorientado este trabalho, e por todas as sugestões, críticas e preciosos conselhos. A todo o grupo de pesquisa do LEP, Dr. Nilo Kim, Camilo e Felipe, e ao Prof. Dr. José Ricardo, além do técnico Leandro, por todo o suporte dado.

A Profa. Dra. Mariana Conceição da Costa, pela concessão de um computador em seu laboratório para que fossem realizadas as modelagens termodinâmicas e simulações apresentadas neste trabalho, e ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa, por ter permitido que os ensaios experimentais fossem realizados em seu laboratório, além de todo auxílio prestado no decorrer da pesquisa.

A todos os amigos que conheci aqui em Campinas, do DEP, e que foram minha segunda família: Gui, Fernanda, Jhonny, Julia, Henrique, André, Bárbara, Alê, Túlio, Marcel, Randerson, Ellen, Juan, Ayslan, Miguel, Jose, Walter, Marx, Igor, Joyrles, Edu, e a todos os outros que passaram pela minha vida ao longo destes 4 anos.

A todos os professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. À NTNU pela oportunidade de intercâmbio e do estágio de pesquisa lá realizado. À ESSS pela oportunidade de poder pôr em prática toda teoria que aprendi ao longo destes anos.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo n° 142601/2019-5.

Resumo

A exploração de hidrocarbonetos em cenários *offshore*, principalmente em lâminas d'água profundas onde predominam condições de alta pressão e baixa temperatura do solo marinho, trazem à tona um grave desafio: a formação de hidratos de gás natural. Para evitar este problema, principalmente na perfuração de poços de petróleo, podem ser utilizadas bases de fluidos de perfuração que contenham constituintes que inibam sua formação, como no caso da glicerina e da olefina. Entretanto, poucos dados experimentais de equilíbrio de hidratos existem na literatura que comprovem a eficiência destes fluidos como inibidores. Outro desafio encontrado, como nos campos do pré-sal brasileiro, é o grande teor de dióxido de carbono existente nos reservatórios, que pode facilitar ainda mais esta formação em determinadas situações. Nesse contexto, foram realizadas medições experimentais do equilíbrio de hidratos para as seguintes misturas: metano/dióxido de carbono (75/25 % mol) em soluções aquosas de glicerina sem e com sais inorgânicos; gás natural sintético em solução aquosa de glicerina com cloreto de sódio; e metano/dióxido de carbono (70/30 % mol) em emulsão de olefina em água. Os experimentos foram conduzidos em uma célula PVT, utilizando o método PVT isocórico, para pressões e temperaturas máximas de 35 MPa e 25 °C, respectivamente. Para modelar o comportamento de fases, foram testados dois modelos, o CPA e o RKSA, ambos disponíveis no *MultiflashTM*, um *software* de comportamento de fases comercial. Para estimar a supressão de temperatura provocada pela adição dos inibidores termodinâmicos, foram utilizadas cinco correlações matemáticas distintas da literatura e elaborados dois novos modelos matemáticos empíricos, a partir dos dados experimentais gerados. Os resultados experimentais obtidos mostraram que a glicerina atua bem tanto na inibição de hidratos, quanto na diminuição da quantidade de hidratos formados no sistema, com redução da temperatura de equilíbrio em até 12,8 °C para o caso com maior quantidade de inibidores. Situações de campo são mais críticas, visto que outros componentes do gás natural podem aumentar em até 5,5 °C a temperatura de equilíbrio, favorecendo tanto formação, e podendo gerar cinco vezes mais cristais. Ao utilizar olefina, é provocada uma redução em termos de temperatura de equilíbrio na ordem de 6 °C. As bases glicerina e olefina testadas não formaram hidratos, mesmo a altas pressões e temperaturas mínimas de -5,5 °C, reforçando o potencial destes fluidos para prevenção deste problema. O modelo termodinâmico RKSA se ajustou bem aos dados experimentais, com desvios absolutos menores que 1 °C, para a maioria dos casos. A correlação de Østergaard *et*

al. (2005) teve um bom ajuste para predição de supressão de temperatura provocada pela glicerina até concentrações de 40% em massa e a correlação de Yousif e Young (1993) teve uma boa correlação com os dados da solução aquosa contendo glicerina e sais, para concentrações de até 10% glicerina + 15% sais. Os novos modelos empíricos propostos foram testados em vários dados experimentais publicados, mostrando boa representatividade, podendo ser empregados para prever condições de equilíbrio de hidratos de misturas de metano e dióxido de carbono em situações de campo.

Palavras-Chave: Engenharia de Petróleo, Equilíbrio de Hidratos, Metano e Dióxido de Carbono, Fluidos de Perfuração, Glicerina, Olefina.

Abstract

The hydrocarbons exploitation in offshore scenarios, mainly in deepwater depths where conditions of high pressure and sea floor low temperature prevail, brings up a serious challenge: natural gas hydrates formation. To avoid this problem, mainly in the well drilling, drilling fluids bases containing constituents that inhibit hydrate formation could be applied, as in the case of olefin and glycerin. However, few experimental data on hydrate equilibrium exist in the literature that prove the efficiency of those fluids as inhibitors. Another challenge encountered, as in the Brazilian pre-salt fields, is the carbon dioxide high level in the reservoirs, which might facilitate hydrates formation in certain situations. In this context, experimental measurements of hydrate equilibrium were carried out for the following mixtures: methane/carbon dioxide (75/25 mol%) in aqueous glycerin solutions with and without inorganic salts; synthetic natural gas in aqueous solution of glycerin with sodium chloride; and methane/carbon dioxide (70/30 mol%) in olefin and water emulsion. The experiments were conducted in a PVT cell, using the isochoric PVT method, for maximum pressures and temperatures of 35 MPa and 25 °C, respectively. To model the phase behavior, two models were tested, the CPA and the RKSA, both available in *Multiflash*TM, which is a commercial phase behavior software. To estimate the temperature suppression caused by the thermodynamics inhibitors addition, five different mathematical correlations from the literature were used and two new empirical mathematical models were created, based on the experimental data generated. The experimental results obtained showed that glycerin works well both in inhibiting hydrates and in reducing the hydrates amount formed in the system, reducing the equilibrium temperature by up to 12.8 °C for the case with a greater inhibitors amount. Field situations are more critical, as other natural gas components could increase the equilibrium temperature by up to 5.5 °C, favoring both formation and generating five times more crystals. When applying olefin, the reduction in terms of equilibrium temperature is around 6 °C. The tested glycerin and olefin bases did not form crystals, even at high pressures and minimum temperatures of -5.5 °C, reinforcing those fluids potential to prevent this problem. The RKSA thermodynamic model fitted the experimental data well, with absolute deviations smaller than 1 °C for most cases. The Østergaard et al. (2005) correlation had a good fit for predicting temperature suppression caused by glycerin up to concentrations 40wt% and the Yousif and Young (1993) correlation had a good correlation with data from aqueous solution containing glycerin and salts, for concentrations up to 10wt%

glycerin + 15wt% salts. The proposed new empirical models were tested on several published experimental data, showing good representation, and could be applied to predict hydrate equilibrium conditions in methane and carbon dioxide mixtures in field situations.

Keywords: Petroleum Engineering, Hydrate Equilibrium, Methane and Carbon Dioxide, Drilling Fluids, Glycerin, Olefin.

Lista de Ilustrações

Figura 2.1: Moléculas de metano aprisionadas na estrutura do hidrato.	32
Figura 2.2: Estruturas de hidratos.	33
Figura 2.3: Envelope típico de hidrato para gases com diferentes densidades.	34
Figura 2.4: Visão global da formação de hidratos: I – Moléculas de água; II – Agrupamentos instáveis; III – Aglomeração; IV – Nucleação primária e crescimento; V – Hidrato visível... 35	35
Figura 2.5: Esquema de formação de hidrato através de um gráfico de pressão versus temperatura.	36
Figura 2.6: Consumo de gás versus tempo para formação de hidrato.....	38
Figura 2.7: Regiões de formação e dissociação de hidratos.....	38
Figura 2.8: Tempo de indução versus sub-resfriamento.	39
Figura 2.9: Modelo conceitual para formação e acumulação de hidratos em tubulações (óleo não emulsionado).....	39
Figura 2.10: Diferentes tipos de inibidores aplicados na indústria do petróleo.	40
Figura 2.11: Mecanismos de inibição de hidratos.....	41
Figura 2.12: Interações entre álcoois e moléculas de água.	42
Figura 2.13: Efeito de inibidores termodinâmicos na curva de equilíbrio de hidratos.	43
Figura 2.14: Efeito de 10% (%massa) de sal ou inibidor orgânico na curva de equilíbrio de hidratos de metano.....	44
Figura 2.15: Molécula do glicerol.....	46
Figura 2.16: Reação de transesterificação.....	46
Figura 2.17: Evolução da produção de biodiesel no Brasil – 2011-2020.	47
Figura 2.18: Desenvolvimento do consumo de biodiesel no mundo.	48
Figura 2.19: Produção mundial de biodiesel e glicerol e preço do glicerol bruto de 2003 a 2020.	48
Figura 2.20: Glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil – 2011-2020.	49
Figura 2.21: Diagrama esquemático de um poço offshore: a) perfuração de um poço de hidrocarbonetos; b) influxo de gás durante a perfuração.	53
Figura 2.22: Kick de gás atingindo o BOP e partes do equipamento.....	54
Figura 2.23: Formação de hidratos: a) nas linhas de choke e kill. b) na região do BOP.....	54
Figura 2.24: Curva de avanço da perfuração.....	69
Figura 2.25: Formação de hidratos na coluna de teste de formação.	71

Figura 2.26: Formação de hidratos entre flexitubo e coluna de teste de formação.....	71
Figura 3.1: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano.	80
Figura 3.2: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono.	81
Figura 3.3: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (8-10% mol) em água.	82
Figura 3.4: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (12-14% mol) em água.	83
Figura 3.5: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (21-25% mol) em água.	83
Figura 3.6: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (39-44% mol) em água.	84
Figura 3.7: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (40-50% mol) em água.	84
Figura 3.8: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (63-73% mol) em água.	85
Figura 3.9: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (74-85% mol) em água.	85
Figura 3.10: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano.	86
Figura 3.11: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água.	88
Figura 3.12: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água (3 mg).	88
Figura 3.13: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água (11,7 mg).	89
Figura 3.14: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água (39,8 mg).	89
Figura 3.15: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em água do mar sintética.	90
Figura 3.16: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e de NaCl + KCl.	91
Figura 3.17: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e CaCl ₂	91

Figura 3.18: Dados experimentais e simulados de equilíbrios de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.....	92
Figura 3.19: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.....	93
Figura 3.20: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água pura e em água do mar sintética.....	94
Figura 3.21: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.....	95
Figura 3.22: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e KCl.....	95
Figura 3.23: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e CaCl ₂	96
Figura 3.24: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em água pura.....	97
Figura 3.25: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.....	97
Figura 3.26: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl, KCl e CaCl ₂	98
Figura 3.27: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl, KCl e CaCl ₂	98
Figura 3.28: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (21%/79%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl (3,5%).....	99
Figura 3.29: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (29%/71%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl (5%).....	100
Figura 3.30: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em água contendo metanol;.....	101
Figura 3.31: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo metanol.....	102
Figura 3.32: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em solução eletrolítica de NaCl contendo metanol.....	103
Figura 3.33: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em solução eletrolítica de NaCl (2%) contendo metanol.....	104
Figura 3.34: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em solução eletrolítica de NaCl (4%) contendo metanol.....	104

Figura 3.35: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em água contendo metanol.	105
Figura 3.36: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl contendo metanol.	106
Figura 3.37: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl + KCl + CaCl ₂ contendo metanol.	106
Figura 3.38: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em água contendo metanol.	107
Figura 3.39: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl contendo metanol.	108
Figura 3.40: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl + KCl + CaCl ₂ contendo metanol.	108
Figura 3.41: Dados experimentais e simulados de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) em água contendo MEG.	109
Figura 3.42: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de CaCl ₂ e NaCl + CaCl ₂ contendo MEG.	110
Figura 3.43: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em água contendo glicerol.	113
Figura 3.44: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo glicerol (10 e 20%).	114
Figura 3.45: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo glicerol (10 – 40%).	115
Figura 3.46: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em fluido contendo glicerol.	116
Figura 3.47: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de diversos gases em água contendo 20% de glicerol.	117
Figura 3.48: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de CaCl ₂ contendo glicerol.	119
Figura 3.49: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de KCl contendo glicerol.	119

Figura 3.50: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de NaCl contendo glicerol de Rye-Holmboe e Yousif (1996).....	120
Figura 3.51: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de NaCl contendo glicerol.....	121
Figura 3.52: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de NaCl + KCl contendo glicerol.....	122
Figura 4.1: Composição do gás natural sintético utilizado nos testes experimentais.	125
Figura 4.2: Visão geral do aparato experimental (A) e seus componentes.....	127
Figura 4.3: Diagrama esquemático do sistema PVT (A).	128
Figura 4.4: Desenho esquemático do sistema experimental (B).	129
Figura 4.5: Aparato experimental (B).	130
Figura 4.6: Esquema lateral da célula PVT do aparato (B).....	130
Figura 4.7: Curva de equilíbrio de hidratos de metano e água simulada com o modelo RKSA-Infochem.....	134
Figura 4.8: Estágios experimentais empregados para ensaios de hidratos através do método isocórico em célula PVT.....	136
Figura 5.1: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ em água através do método PVT isocórico.	137
Figura 5.2: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ em água.	138
Figura 5.3: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em água através do método PVT isocórico.	140
Figura 5.4: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em água.	141
Figura 5.5: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina através do método PVT isocórico.....	142
Figura 5.6: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução aquosa de 10% de glicerina.	144
Figura 5.7: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução aquosa de 20% de glicerina.	145
Figura 5.8: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução aquosa de 30% de glicerina.	146
Figura 5.9: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução aquosa de 40% de glicerina.	147
Figura 5.10: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina (ponto de equilíbrio em, aproximadamente, 22 MPa).	148

Figura 5.11: Efeito da supressão de temperatura no equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ provocada pela adição de glicerina.....	149
Figura 5.12: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação do modelo CPA-Infochem.	150
Figura 5.13: Curva do ensaio experimental de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução aquosa com 10% de glicerina.	150
Figura 5.14: Registros do ensaio experimental de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução aquosa 10% de glicerina.	151
Figura 5.15: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina e sais através do método PVT isocórico.	152
Figura 5.16: Diferença entre o desempenho de inibição dos cátions Na ⁺ e K ⁺	153
Figura 5.17: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução de 10% de glicerina + 5% de NaCl.....	155
Figura 5.18: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução de 10% de glicerina + 10% de NaCl.....	156
Figura 5.19: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução de 10% de glicerina + 5% de KCl.	157
Figura 5.20: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução de 10% de glicerina + 5% de NaCl + 5% de KCl.....	158
Figura 5.21: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em solução de 10% de glicerina + 10% de NaCl + 5% de KCl.....	159
Figura 5.22: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina pura e em soluções aquosas de glicerina e sais.	160
Figura 5.23: Efeito da supressão de temperatura no equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ provocada pela adição de glicerina pura e glicerina + sais.....	161
Figura 5.24: Congelamento do exterior da célula de alta pressão.....	162
Figura 5.25: Dados de equilíbrio de hidratos de gás natural em água pura e em solução de glicerina e NaCl.....	163
Figura 5.26: Curvas dos ensaios de hidratos de gás natural em solução de 10% de glicerina + 10% de NaCl.....	165
Figura 5.27: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos em soluções aquosas de 10% de glicerina + 10% de NaCl (ponto de equilíbrio em 22 MPa, aproximadamente).	165
Figura 5.28: Diferentes tipos de hidratos formados dentro da célula de alta pressão.	166

Figura 5.29: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em emulsões de olefina linear e água.....	166
Figura 5.30: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em emulsão de olefina linear (1% de emulsificante).....	168
Figura 5.31: Curvas dos ensaios de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em emulsão de olefina linear (3% de emulsificante).....	168
Figura 5.32: Registros do ensaio experimental de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em emulsão de olefina linear (1% de emulsificante).....	169
Figura 5.33: Registros do ensaio experimental de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em emulsão de olefina linear (3% de emulsificante).....	169
Figura 5.34: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Hammerschmidt (1939).	171
Figura 5.35: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Yousif e Young (1993).	172
Figura 5.36: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação da correlação de Yousif e Young (1993).....	173
Figura 5.37: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Østergaard <i>et al.</i> (2005).	174
Figura 5.38: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Mohammadi e Tohidi (2005).	175
Figura 5.39: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação da correlação de Mohammadi e Tohidi (2005).	176
Figura 5.40: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Hu <i>et al.</i> (2018).	178
Figura 5.41: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação da correlação de Hu <i>et al.</i> (2018).	179
Figura 5.42: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação do novo modelo (Equação 5.10).	181
Figura 5.43: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação do novo modelo (Equação 5.11).	184
Figura 5.44: Dados experimentais e calculados de equilíbrio de hidratos de metano em água contendo glicerol.	186
Figura 5.45: Dados experimentais e calculados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo glicerol (10 – 40%).	187

Figura 5.46: Dados experimentais e calculados de equilíbrio de hidratos de gás natural em fluido contendo glicerol.....	187
Figura 5.47: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos do gás natural sintético para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação do novo modelo (Equação 5.11).....	188

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Dados experimentais de equilíbrio de hidratos na presença de glicerol.....	112
Tabela 3.2: Dados experimentais de equilíbrio de hidratos na presença de glicerol e sais...	118
Tabela 4.1: Propriedades críticas das substâncias estudadas (Yaws, 1999).....	125
Tabela 4.2: Composições das soluções testadas contendo glicerina.	126
Tabela 4.3: Propriedades das substâncias e pressão e temperatura de admissão na célula de alta pressão.	133
Tabela 4.4: Testes realizados e composição gasosa real.	133
Tabela 5.1: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ em água e desvios absolutos em relação aos valores simulados.	138
Tabela 5.2: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em água e desvios absolutos em relação aos valores simulados.....	140
Tabela 5.3: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina e desvios absolutos em relação aos valores simulados.....	143
Tabela 5.4: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina e sais e desvios absolutos em relação aos valores simulados.....	154
Tabela 5.5: Dados de equilíbrio de hidratos de gás natural sintético em solução aquosa de glicerina e NaCl e desvios absolutos em relação aos valores simulados.....	163
Tabela 5.6: Dados de simulação para equilíbrio de hidratos de diferentes composições gasosas em água.....	164
Tabela 5.7: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em emulsões de olefina linear e água e desvios absolutos em relação aos valores simulados.....	167
Tabela 5.8: Constantes da correlação de Østergaard <i>et al.</i> (2005) para o glicerol.	174
Tabela 5.9: Parâmetros da correlação de Mohammadi e Tohidi (2005) para misturas entre glicerol, NaCl e KCl.	175
Tabela 5.10: Coeficientes da correlação HLS.	177
Tabela 5.11: Constantes do modelo proposto para glicerina atuando como inibidor para hidratos de CH ₄ e CO ₂	181
Tabela 5.12: Fração molar efetiva da glicerina em solução.	181
Tabela 5.13: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina e desvios absolutos em relação aos valores calculados pela Equação 5.10.....	182

Tabela 5.14: Constantes do modelo proposto para glicerina e sais atuando como inibidores de hidratos de CH ₄ e CO ₂	183
Tabela 5.15: Frações molares efetivas da glicerina e dos sais em solução.	183
Tabela 5.16: Dados de equilíbrio de hidratos de CH ₄ e CO ₂ em soluções aquosas de glicerina e sais e desvios absolutos em relação aos valores calculados pela Equação 5.11.....	185
Tabela 5.17: Constantes do modelo proposto para glicerina atuando como inibidor para hidratos de diversos gases.	186
Tabela 5.18: Dados de equilíbrio de hidratos do gás natural sintético em solução aquosa de glicerina e NaCl e desvios absolutos em relação aos valores calculados.....	189

Lista de Abreviaturas e Siglas

AA	<i>Antiagglomerant</i>
BHA	<i>Bottom Hole Assembly</i>
BHP	<i>Bottom Hole Pressure</i>
BOP	<i>Blowout Preventer</i>
BSW	<i>Basic Sediment and Water</i>
CMC	<i>Controlled Mud Cap</i>
CPA	<i>Cubic Plus Association</i>
CT	<i>Coiled Tubing</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DST	<i>Drill Stem Test</i>
EDE	Equação de Estado
HDHI	<i>High Dosage Hydrate Inhibitor</i>
HLVE	<i>Hydrate-Liquid-Vapor-Equilibrium</i>
HLS	Hu-Lee-Sum
HPRN	<i>High Pressure Rotating Nozzle</i>
LDA	Lâmina d'água
LDHI	<i>Low Dosage Hydrate Inhibitor</i>
KHI	<i>Kinetic Hydrate Inhibitor</i>
mol%	Porcentagem em fração molar
MPD	<i>Managed Pressure Drilling</i>
NRTL	<i>Non-Random-Two-Liquid</i>
PHPA	<i>Partially Hydrolyzed Polyacrylamide</i>
PVCap	Polivinilcaprolactama
PVP	Polivinilpirrolidona
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
QAS	<i>Quaternary Ammonium Salt</i>
RCD	<i>Rotating Control Device</i>
RPM	Rotações por Minuto

RKS	Redlich-Kwong-Soave
SCF	<i>Standard Cubic Feet</i>
SI	Estrutura I
SICP	<i>Shut in Casing Pressure</i>
SIDPP	<i>Shut in Drill Pipe Pressure</i>
SII	Estrutura II
SH	Estrutura H
SSTT	<i>Subsea Test Tree</i>
TCP	<i>Tubing Conveyed Perforating</i>
TEG	Trietilenoglicol
THI	<i>Thermodynamic Hydrate Inhibitor</i>
TPAB	Brometo de tetrapropilamônio
VLE	<i>Vapor-Liquid-Equilibrium</i>
vol%	Porcentagem em Fração Volumétrica
wt%	Porcentagem em Fração Mássica

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Motivação.....	27
1.2 Objetivos.....	28
1.3 Organização da tese.....	29
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	31
2.1 Hidratos de gás.....	31
2.2 Fluidos de perfuração.....	45
2.3 Formação de hidratos em operações de perfuração de poços de hidrocarbonetos.....	52
2.4 Formação de hidratos em operações de teste de formação de poços de hidrocarbonetos.....	69
3 MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	74
3.1 Modelagem termodinâmica de hidratos.....	74
3.2 Comparação dos resultados da modelagem com dados experimentais publicados.....	79
3.3 Conclusões.....	122
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	124
4.1 Materiais.....	124
4.2 Aparatos experimentais.....	126
4.3 Metodologia experimental.....	132
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....	137
5.1 Validação do procedimento experimental.....	137
5.2 Hidratos de metano e dióxido de carbono em água.....	139
5.3 Hidratos de metano e dióxido de carbono em soluções de glicerina.....	141
5.4 Hidratos de metano e dióxido de carbono em solução de glicerina com sais.....	151
5.5 Hidratos de gás natural sintético em solução de glicerina com NaCl.....	162
5.6 Hidratos de metano e dióxido de carbono em emulsão olefina linear e água destilada.....	166

5.7 Correlações matemáticas para predição da supressão da temperatura de equilíbrio de hidratos	170
5.8 Proposta de novos modelos para predição da supressão da temperatura de equilíbrio de hidratos em soluções de glicerina e sais	180
6 CONCLUSÕES	190
6.1 Revisão bibliográfica	190
6.2 Resultados e discussões	191
6.3 Sugestões para trabalhos futuros	193
REFERÊNCIAS	194
APÊNDICE A – Evidências de campo acerca de formação de hidratos durante teste de formação de poços de hidrocarbonetos.....	208
APÊNDICE B – Equilíbrio de hidratos simulado com as EDEs CPA e RKSA	215
APÊNDICE C – Metodologia e resultados experimentais obtidos a partir do aparato experimental (A).....	239
ANEXO A – Paper: “Gas Hydrates in Offshore Hydrocarbon Exploitation: Review and Case Analysis”	243

1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo, nos últimos anos, é desafiada a desenvolver campos de petróleo e gás em áreas de acesso cada vez mais difícil, como no caso de lâminas d'água profundas e ultraprofundas, que podem atingir mais de 3000 metros de profundidade. Nestes locais, as condições ambientais no fundo do mar (pressão hidrostática de 4000 psia e temperatura de 4 °C) favorecem a formação de hidratos (HALE e DEWAN, 1990; SANTOS, 2006).

Para formação de hidratos de gases naturais são necessários quatro requisitos: água, gás, altas pressões e baixas temperaturas. Nestes sólidos cristalinos, a molécula de gás é aprisionada por estruturas similares a gaiolas compostas por moléculas de água, conectadas através de ligações do tipo pontes de hidrogênio. Composições típicas de gás natural incluem hidrocarbonetos leves, tais como metano, etano, propano e dióxido de carbono (SLOAN e KOH, 2007).

A primeira etapa para exploração de um poço de hidrocarbonetos é a perfuração deste, que é realizada com fluido de perfuração. Este fluido pode conter água em sua formulação e durante eventos de influxo de gás provenientes da formação portadora de hidrocarbonetos, há a possibilidade de formação de hidratos (BARKER e GOMEZ, 1989; LAGE *et al.*, 2002).

Os hidratos podem causar os seguintes problemas durante a perfuração de poços: (a) entupimento das linhas do *choke* e *kill*; (b) obstrução do espaço anular do poço; (c) prisão da coluna de perfuração devido à formação de hidratos no *riser* de perfuração, em frente ao BOP (*Blowout Preventer*) ou no revestimento; (d) dificuldade na abertura e no fechamento das gavetas do BOP (BARKER e GOMEZ, 1989; SANTOS, 2006). Durante uma parada de circulação, devido a um *kick* de gás, a temperatura do fluido de perfuração pode atingir valores dentro da zona de formação de hidrato, o que faz com que o fluido perca suas propriedades físico-químicas e até reológicas, afetando o fluxo (KIM *et al.*, 2007).

Estes problemas podem ocasionar interrupção completa das operações de perfuração para remoção de hidratos, acarretando enormes prejuízos, danos em equipamentos e comprometimento da segurança para realização das atividades de perfuração. Portanto, é de fundamental importância o conhecimento das corretas condições de temperatura e pressão para a formação de hidratos (LAGE *et al.*, 2002; SANTOS, 2006).

Outro problema de importante consideração é a quantidade de gás retido na estrutura do hidrato, visto que apenas 1 m³ de hidrato pode conter até 170 m³ de gás em condições normais de pressão e temperatura, ou seja, quando os hidratos se dissociam, esse gás é liberado, podendo aumentar a pressão consideravelmente em um ambiente fechado (HALE e DEWAN, 1990).

Para prevenir a formação de hidratos durante operações de perfuração em águas profundas, são realizados alguns procedimentos que utilizam inibidores de hidratos, como por exemplo: fluidos de perfuração com alta salinidade à base de polímeros; uso de tampões de glicol ou glicerol próximos à cabeça do poço, caso o poço permaneça fechado por um período longo; ou injeção de monoetilenoglicol (MEG) através da linha de *kill* durante a circulação de um *kick* de gás (SANTOS, 2006).

Os tipos de fluidos de perfuração mais utilizados para perfuração em águas profundas são os aquosos poliméricos salgados e fluidos de base sintética. Mas também podem ser utilizados fluidos base óleo e fluidos de base sintética de natureza oleosa, que pertencem à classe de emulsões de água em óleo (A/O), devido a vantagens como forte inibição, resistência a elevadas temperaturas e boa proteção do reservatório, além de controlar a formação de hidratos de gás (NING *et al.*, 2010).

Fluidos que contém em sua fase contínua hidrocarbonetos sintéticos, como os de olefina-alfa-linear, poli-alfa-olefinas, olefinas internas e de parafinas sintéticas, são estáveis a altas temperaturas e pressões e podem atuar na prevenção de hidratos, pois possuem menor quantidade de água em sua formulação, além de manter a estabilidade do poço (GUIMARÃES e ROSSI, 2007).

Ainda em fase de testes como base de fluidos de perfuração, os fluidos base glicerina, que apresentam em sua composição o glicerol, um composto orgânico solúvel em água, com tensão interfacial e condutividade baixas, além de possuir maior densidade do que a água, podem ser utilizados para aumentar o peso do fluido, evitar a solubilidade de sais e inchamento de argilas, mostrando-se uma importante alternativa de fluido sintético (CORREA *et al.*, 2017).

Após o término da perfuração, para avaliar o potencial econômico da jazida exploratória, é realizado o teste de formação. Neste teste, há produção de hidrocarbonetos contidos no reservatório, que podem conter água e gás em sua composição, havendo também a possibilidade de formação de hidratos nesta etapa, bloqueando a coluna de teste e impedindo o fluxo dos fluidos (FREITAS *et al.*, 2005; ARRIETA *et al.*, 2011).

Durante operações de intervenção de poços, com uso de *coiled tubing* (CT), existe a possibilidade de formação de hidrato dentro do poço e, conseqüentemente, prisão do CT, o que pode levar a falhas na coluna e perda da sua integridade (HAMID, 2013).

Um dos desafios encontrados nos campos do pré-sal, é o teor de dióxido de carbono existente nos reservatórios de petróleo. Na Bacia de Campos há uma predominância de concentrações de CO₂ na faixa de 0,5% em mol. Entretanto, existem poços na região limítrofe com a Bacia de Santos que chegam a concentrações de até 20% em mol (D'ALMEIDA *et al.*, 2018).

Na Bacia de Santos, no campo de Tupi (antigo campo de Lula), existem poços com concentrações entre 8 e 12% de CO₂ (BELTRÃO *et al.*, 2009 e DE ALMEIDA *et al.*, 2010), podendo alcançar até 20% (FRAGA *et al.*, 2015). Já foram reportados poços que chegam até a 80% deste composto em algumas regiões (D'ALMEIDA *et al.*, 2018). No Campo de Júpiter, por exemplo, existem reservatórios com capa de gás composta por 79% de CO₂ (Gaffney, Cline & Associates, 2010).

Tratando-se da formação de hidratos, o dióxido de carbono atua como um facilitador para formação de hidratos, diminuindo a pressão requerida para que este fenômeno ocorra, ou fazendo com que ele ocorra em temperaturas mais altas do que em situações em que houvesse somente metano (SMITH *et al.*, 2015).

Como uma alternativa para o estudo da prevenção de hidratos em operações de exploração de poços de hidrocarbonetos, o uso de *software* computacional termodinâmico como, por exemplo, o *MultiflashTM*, traz a vantagem de modelar o equilíbrio de hidratos em diversas condições, além de ser capaz de prever com precisão as condições de equilíbrio e inibição de hidratos, utilizando equações de estado, como por exemplo, a *Cubic Plus Association* (CPA) e a Redlich-Kwong-Soave (RKS).

1.1 Motivação

A formação de hidratos é um problema que pode ocorrer principalmente na exploração de poços de hidrocarbonetos em locais que possuem lâminas d'água ultraprofundas, como no caso dos poços do pré-sal, podendo causar tempos não-produtivos e gerando prejuízos econômicos para empresas operadoras de campos de petróleo. Portanto, é necessário um estudo aprofundado no quesito equilíbrio termodinâmico de hidratos durante a exploração destes poços

e, principalmente, das técnicas que podem ser utilizadas para prevenção de hidratos. Nesse contexto, será realizado o estudo acerca da formação de hidratos de metano e dióxido de carbono, como constituintes do gás natural, com fluidos de perfuração base olefina e base glicerina.

Existe uma escassez de dados acerca de equilíbrio de hidratos em misturas de metano e dióxido de carbono para estes tipos de fluidos, o que motiva a realização de experimentos e, posteriormente, a avaliação deste problema utilizando modelos termodinâmicos e correlações matemáticas.

A busca de formulações de fluidos que sejam mais viáveis economicamente, oferecendo menores custos-benefícios para cada determinada fase da exploração de poços e melhores técnicas para prevenção de hidratos garantem, também, maior segurança e confiabilidade durante operações *offshore*. O uso de simuladores termodinâmicos e modelos matemáticos gerados a partir de dados experimentais se apresentam como técnicas bastante promissoras para este estudo.

1.2 Objetivos

De acordo com o contexto apresentado, o principal objetivo deste trabalho é a medição experimental do equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono, em fluidos base glicerina e base olefina, para condições de pressão e temperatura que podem ser encontradas em lâminas d'água ultraprofundas, especialmente no pré-sal brasileiro, através do uso de um sistema PVT, com:

- Obtenção do equilíbrio termodinâmico de hidratos de gases, para pressões de 12 a 35 MPa, em misturas de:
 1. CH₄/CO₂, em concentração de 75/25 % mol, na presença de formulações aquosas contendo glicerina (até 40% em massa) e em misturas de glicerina, NaCl e KCl (até 15% de sais adicionados a 10% de glicerina);
 2. CH₄/CO₂, em concentração de 70/30 % mol, na presença de emulsão de olefina linear interna e água destilada (60/40 % vol.);
 3. Gás natural, na presença da formulação aquosa de 10% de glicerina e 10% de NaCl (% massa).

- Comparação de dois modelos termodinâmicos, o CPA e o RKSA, disponíveis no *MultiflashTM*, um *software* de comportamento de fases, e cinco correlações matemáticas distintas da literatura, para previsão da condição de equilíbrio de hidratos em atividades de exploração de poços de hidrocarbonetos.
- Elaboração de novos modelos matemáticos empíricos que possam ser utilizados em campo, para previsão da temperatura de supressão de hidratos de metano e dióxido de carbono em soluções aquosas de glicerina e sais.

1.3 Organização da tese

O trabalho desenvolvido contém seis capítulos, três apêndices e um anexo, e possui a seguinte organização:

O Capítulo 1 contextualiza com uma breve introdução ao problema em questão, a importância e motivação que esta pesquisa possui, para segurança das atividades de exploração de poços de hidrocarbonetos. O capítulo finaliza com os objetivos propostos para o trabalho de tese.

O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura, com as principais temáticas envolvidas no trabalho. São abordados os principais conceitos acerca de hidratos e seus mecanismos de formação, dissociação e inibição. É contextualizado ao leitor em quais atividades da exploração de hidrocarbonetos pode haver sua geração e quais os principais problemas operacionais ocasionados, além dos tipos de fluidos que foram utilizados durante a pesquisa. Ademais, foram abrangidos os casos reais de formação de hidratos em operações de perfuração, teste de formação e completação de poços, e alguns estudos acerca deste problema em fluidos de perfuração base água e base óleo.

Como técnica para modelagem do equilíbrio termodinâmico de hidratos, foi utilizado o *software MultiflashTM*. No Capítulo 3, são descritos os principais modelos termodinâmicos existentes no programa, e casos de comparação dos resultados numéricos da modelagem realizados, com dados experimentais publicados, para misturas de gases em soluções aquosas contendo sais e inibidores orgânicos.

No Capítulo 4 são apresentados os materiais, os equipamentos, e a metodologia utilizados para o desenvolvimento experimental do presente trabalho. São mostrados os componentes do sistema PVT (Pressão-Volume-Temperatura) utilizado e o procedimento

experimental adotado, denominado método PVT isocórico, para obtenção da curva de equilíbrio de hidratos de misturas entre metano e dióxido de carbono e bases de fluidos de perfuração.

Os resultados experimentais obtidos e as simulações de equilíbrio termodinâmico para cada caso estudado de misturas de gases e fluidos de perfuração aquosos e não aquosos estão no Capítulo 5. Também foram avaliadas cinco correlações matemáticas da literatura distintas, para previsão do equilíbrio de hidratos e elaborado dois novos modelos empíricos que poderão ser empregados para situações de campo.

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões resultantes da pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

Um material suplementar ao Capítulo 2, acerca de evidências de formação de hidratos durante teste de formação em poços de hidrocarbonetos, é apresentado no Apêndice A.

Como informação complementar ao Capítulo 3, se encontra no Apêndice B os resultados numéricos obtidos nas simulações, utilizando modelos termodinâmicos, e os erros encontrados para os casos de comparação.

No Apêndice C são apresentadas a metodologia e resultados obtidos em teste piloto, para investigação dos mecanismos de formação e dissociação de hidratos de metano em água destilada, em um sistema PVT.

Como leitura complementar aos Capítulos 2 e 3, se encontra no Anexo A um trabalho publicado em evento científico, contendo a revisão da literatura sobre os casos reais de formação de hidratos em atividades de exploração *offshore* de poços de hidrocarbonetos, além de análises dos casos através de modelagens e simulações, utilizando a equação de estado CPA.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo está dividido em quatro sessões e aborda os principais aspectos dos hidratos de gás com ênfase nas atividades de exploração de poços de hidrocarbonetos: (1) Hidratos de gás, tratando das definições básicas acerca deste assunto; (2) Fluidos de perfuração, onde são comentados sobre os fluidos de perfuração base glicerina e os fluidos de perfuração base olefina, apontando as principais vantagens de utilizar estes tipos de fluidos na perfuração de poços de óleo e gás e suas principais características; (3) Formação de hidratos em operações de perfuração e (4) Formação de hidratos em operações de teste de formação, nos quais é feita uma abordagem dos problemas operacionais que podem ser ocasionados.

Neste capítulo também são abordados casos reais de formação de hidratos em atividades de perfuração de poços de hidrocarbonetos. Uma extensa bibliografia é detalhada acerca da formação e inibição de hidratos em fluidos de perfuração base água e base óleo. Também são abordados casos da literatura de formação de hidratos durante testes de formação, completação e intervenção de poços, além dos procedimentos adotados para remediar este problema caso ele ocorra.

2.1 Hidratos de gás

Nesta seção são tratados os conceitos básicos acerca de hidratos de gás, além de aspectos de formação, dissociação e inibição de hidratos, trazendo os mecanismos responsáveis pelo fenômeno e as diferenças entre os tipos de inibidores.

2.1.1 Conceituação

Os hidratos gasosos originados em operações de exploração de poços de hidrocarbonetos consistem em estruturas rígidas cristalinas de água, semelhantes ao gelo, que aprisionam moléculas leves presentes no gás natural (Figura 2.1), em condições de alta pressão e baixa temperatura. O gás pode ser metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), n-butano ($\text{n-C}_4\text{H}_{10}$), i-butano ($\text{i-C}_4\text{H}_{10}$), sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) dióxido de carbono (CO_2) ou ainda uma mistura desses gases. Hidrocarbonetos mais pesados que os

butanos são mais difíceis de formar hidratos e menos estáveis (HALE e DEWAN, 1990; SLOAN JR e KOH, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

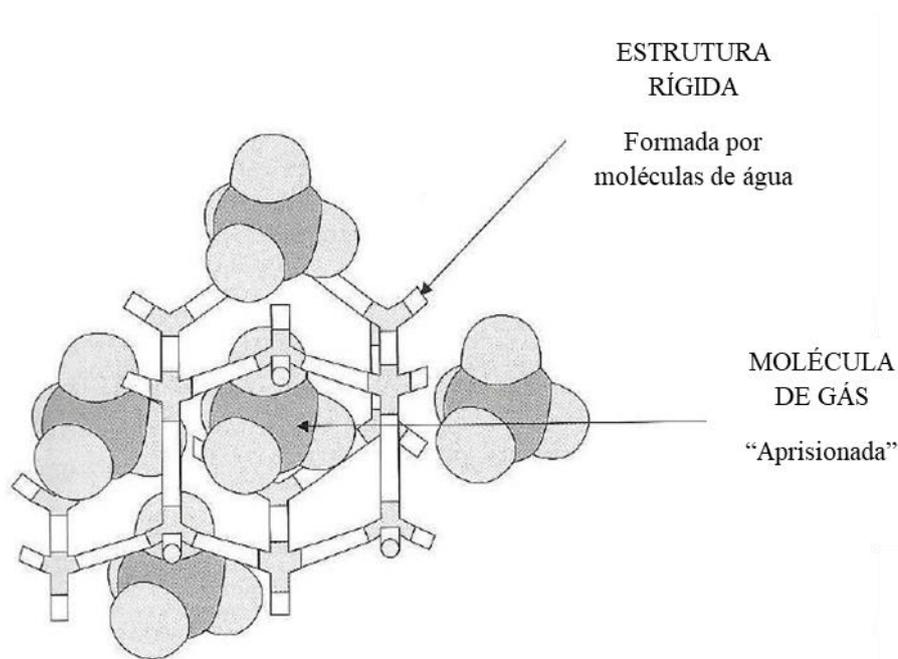


Figura 2.1: Moléculas de metano aprisionadas na estrutura do hidrato.
Fonte: Adaptado de Vaz *et al.* (2008).

Os hidratos de gás natural são compostos por 85% mol de água e possuem propriedades físicas, aparência e propriedades mecânicas similares ao gelo. Tipicamente, eles se formam na interface da água com o hidrocarboneto, mas existem casos em que ele se deposita no fundo da fase líquida. Além disso, eles possuem uma grande concentração de gás natural ao se dissociar, por exemplo, 1 m³ de hidrato pode conter até 170 m³ padrão de gás (ELLISON *et al.*, 2000).

Existem pelo menos três tipos de estruturas conhecidas de hidratos: estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura cúbica e hexagonal H (sH), como apresentado na Figura 2.2. A estrutura I é formada com hidrocarbonetos mais leves, como metano, etano ou dióxido de carbono. A estrutura II é formada com moléculas de propano ou isobutano e a estrutura H é formada por moléculas mais pesadas como os cicloalcanos e outro gás de tamanho molecular menor que estabilize o retículo, tal como o metano (KIM *et al.*, 2007; SLOAN JR e KOH, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A estrutura I é a mais simples e composta por 46 moléculas de água, consiste em duas cavidades pequenas esféricas com doze faces pentagonais (5¹²), seguida por seis cavidades grandes com duas faces hexagonais e doze faces pentagonais (5¹²6²). A estrutura II é composta

por 136 moléculas de água, é formada por dezesseis pequenas cavidades com doze faces pentagonais (5^{12}), seguida por oito cavidades grandes com doze faces pentagonais e quatro paredes hexagonais ($5^{12}6^4$) (SIAŽIK *et al.*, 2017). A estrutura H é composta por 34 moléculas de água, formada por três cavidades pequenas 5^{12} , duas cavidades médias $4^35^66^3$ (três faces quadradas, seis pentagonais e três hexagonais) e uma grande cavidade icosaédrica, denotada $5^{12}6^8$ (doze faces pentagonais e oito hexagonais) (KOH *et al.*, 2011).

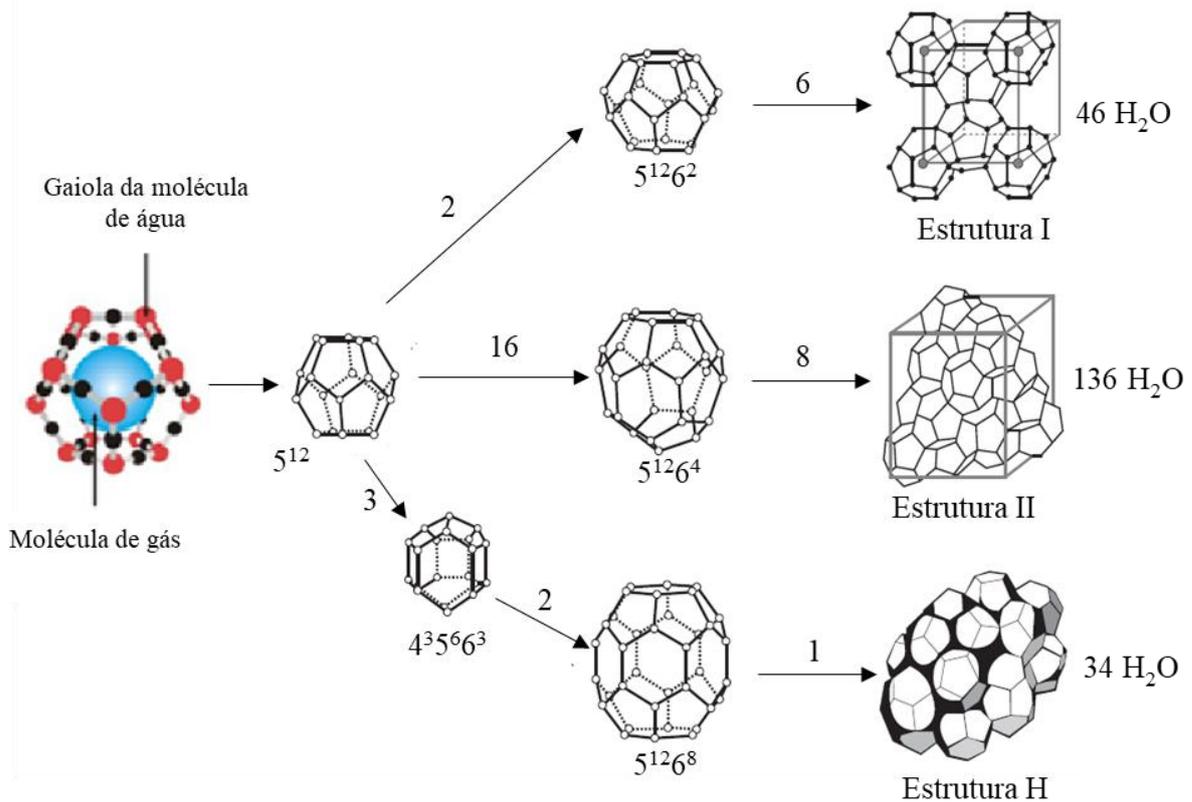


Figura 2.2: Estruturas de hidratos.

Fonte: Adaptado de Koh *et al.* (2011) e Siažik *et al.* (2017).

Hidratos são formados em situações de baixa temperatura e alta pressão hidrostática, quando há o contato da água com o gás. A Figura 2.3 apresenta um gráfico conhecido como “envelope de hidrato” ou “curva de equilíbrio de hidrato”. Neste gráfico, de Pressão *versus* Temperatura, é ilustrada a região na qual esse composto é termodinamicamente estável. A região de hidrato se localiza à esquerda das curvas mostradas. De acordo com a composição, densidade relativa do gás (razão entre densidade do gás e densidade do ar nas condições padrão), fração molar do gás, esta curva também se ajusta, ou seja, depende do tipo de gás do qual o hidrato é formado (NOTZ *et al.*, 1996).

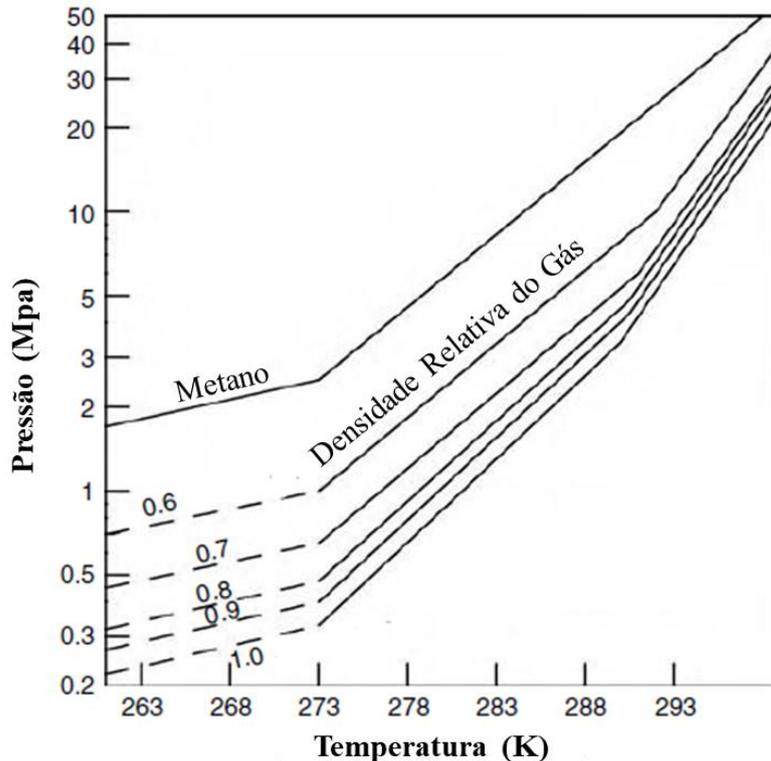


Figura 2.3: Envelope típico de hidrato para gases com diferentes densidades.
Fonte: Adaptado de Notz *et al.* (1996).

2.1.2 Formação, dissociação e inibição de hidratos de gás

A indústria do petróleo se interessa principalmente em entender como hidratos são formados, como eles podem dissociar e quais são as principais maneiras de prevenção e inibição destes hidratos. Tratando-se de formação de hidratos, ocorrem dois fenômenos, comuns a quaisquer processos de cristalização, que são: a nucleação do hidrato, que é um processo estocástico; e o crescimento ou aglomeração do hidrato. Ambos são controlados pela cinética, pela transferência de massa e de calor do processo (SLOAN JR e KOH, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2018).

A nucleação do hidrato é um fenômeno microscópico e se caracteriza pelo crescimento de pequenos aglomerados de água e gás, os núcleos do hidrato, e sua dispersão em uma tentativa de atingir um determinado tamanho para possibilitar o crescimento contínuo do cristal. Já o crescimento envolve o desenvolvimento e multiplicação de núcleos estáveis (SLOAN JR e KOH, 2007).

A Figura 2.4 sintetiza os mecanismos de formação de hidratos em quatro etapas. A etapa I é a condição inicial, na qual pressão e temperatura se encontram na região de formação do hidrato, mas ainda não existem moléculas de gás dissolvidas na água. A etapa II representa agrupamentos instáveis, que são formados imediatamente após a dissolução do gás em água.

III mostra a aglomeração destes pequenos agrupamentos para núcleos estáveis, através do compartilhamento das suas faces até a nucleação primária (IV). Quando o tamanho do aglomerado atinge um certo tamanho crítico, se dá início ao crescimento do hidrato até ele se tornar completamente visível (V) (CHRISTIANSEN e SLOAN JR, 1994; LV *et al.*, 2019).

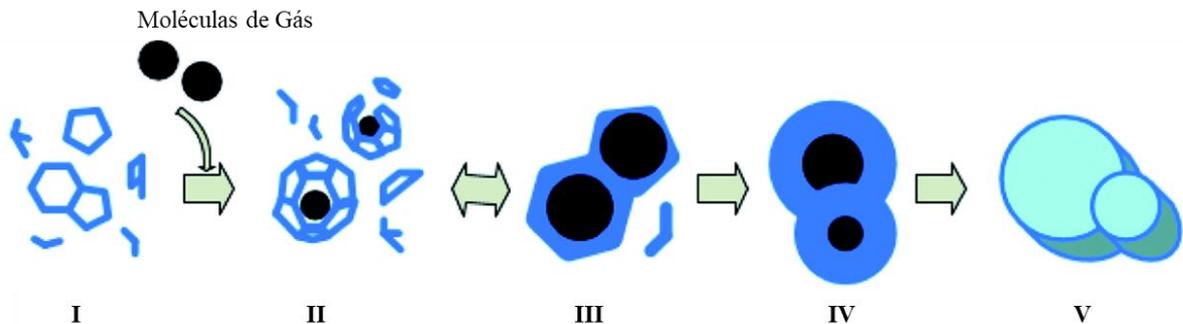


Figura 2.4: Visão global da formação de hidratos: I – Moléculas de água; II – Agrupamentos instáveis; III – Aglomeração; IV – Nucleação primária e crescimento; V – Hidrato visível.
Fonte: Adaptado de Christiansen e Sloan Jr. (1994) e Lv *et al.* (2019).

O processo descrito na Figura 2.4 pode ser representado através de um gráfico de Pressão *versus* Temperatura a volume e composição constantes, esquematizando a formação e a dissociação do hidrato, como apresentado na Figura 2.5. O ponto A representa o instante inicial ao se colocar gás e água em uma célula de reação, sob uma condição inicial de temperatura e pressão acima do valor de equilíbrio de formação do hidrato. Antes do ponto A (I, Figura 2.4), o sistema ainda não contém gás e as moléculas de água estão interligadas por ligações do tipo pontes de hidrogênio. Após A, ao pressurizar-se o sistema com gás, moléculas de gás começam a ser dissolvidas em água, e os agrupamentos instáveis (II, Figura 2.4) começam a se formar, em torno das moléculas apolares de gás dissolvidas na solução. Como estes agrupamentos estão em tamanho subcrítico, ainda sem conseguir superar a barreira da energia de ativação necessária para formação do hidrato, eles se conectam a outros agrupamentos para formar aglomerados metaestáveis (III, Figura 2.4), durante o sub-resfriamento entre A e B. Em B, os aglomerados instáveis de hidratos atingem o tamanho crítico para nucleação (IV, Figura 2.4). Após esta etapa, se dá início a um crescimento rápido do hidrato, que ocasiona uma rápida queda de pressão na célula isocórica devido à encapsulação das moléculas de gás, que eram responsáveis por pressurizar o sistema, no hidrato. C representa o fim do crescimento do hidrato, que se mantém estável, e sua formação finaliza. De C para D, há um aquecimento do sistema, promovendo a dissociação do hidrato que estava formado e sua decomposição nas fases líquido e vapor (CHRISTIANSEN e SLOAN JR, 1994).

Por conta da natureza estocástica do processo de formação de hidrato descrito, se considera o ponto D, como o ponto de equilíbrio termodinâmico da fase hidrato, e é este ponto que é medido experimentalmente em ensaios de equilíbrio de hidratos.

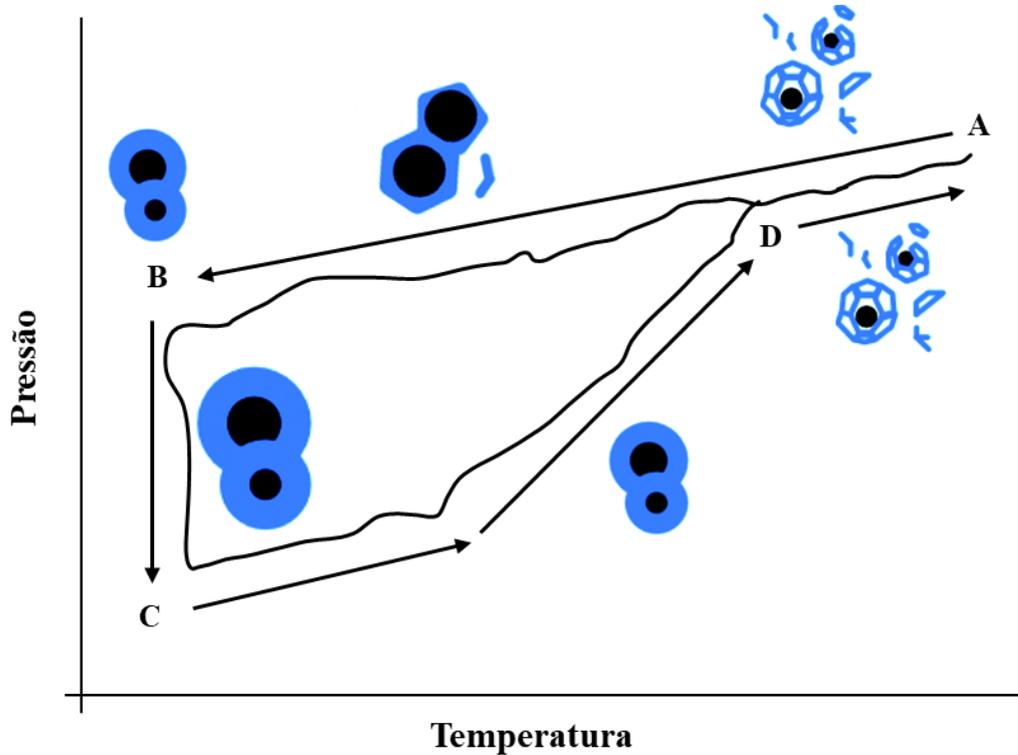


Figura 2.5: Esquema de formação de hidrato através de um gráfico de pressão versus temperatura. Fonte: Adaptado de Christiansen e Sloan Jr. (1994).

Do ponto de vista cinético, a nucleação e o crescimento de hidratos podem ser visualizados através da observação de um gráfico de Consumo de Gás *versus* Tempo (Figura 2.6), para um sistema agitado, para auxiliar na dissolução de gás na fase líquida, e operado à pressão e temperatura constantes. A região 1 é conhecida como período de indução, e compreende as etapas de dissolução do gás na água e nucleação dos cristais de hidrato, que não são visíveis macroscopicamente. Também pode ser entendida como o tempo gasto até o surgimento de um volume detectável de hidrato. Durante este tempo, as condições de pressão e temperatura estão passando da região livre de hidratos para a região com hidratos estáveis, porém o hidrato não se mantém estável por causa da metaestabilidade (Figura 2.7), isto é, a habilidade de um estado de não equilíbrio persistir por um longo período de tempo. O período de crescimento compreende a região 2, na qual o gás está concentrado nas gaiolas de hidratos (moléculas de gás hidratado que estão mais densamente embaladas do que as de vapor). Durante

a formação do hidrato, a água é consumida, o que faz com que a inclinação do gráfico de consumo diminua com o tempo, nas regiões 3 e 4 (SLOAN JR e KOH, 2007).

Relacionando a Figura 2.5 com a Figura 2.6, uma parte do período de dissolução (região 1) corresponde ao trecho A – B; o período de crescimento do hidrato (região 2) corresponde ao trecho B – C e o fim da formação do hidrato (região 4) corresponde ao ponto C.

A Figura 2.5 está diretamente correlacionada à Figura 2.7: pois obtém-se a curva de equilíbrio de hidratos (Figura 2.7) a partir dos pontos D (Figura 2.5) em diversas condições de pressão e temperatura. B corresponde ao ponto de equilíbrio de formação do hidrato, que irá gerar a curva de formação de hidratos; D corresponde ao ponto de equilíbrio de dissociação do hidrato, que irá gerar a curva de dissociação de hidratos, também denominada de forma simplificada como curva de equilíbrio de hidratos. A metaestabilidade do sistema previne o hidrato de formar imediatamente no ponto D, porém operar nesta região é arriscado, tratando-se de operações na indústria do petróleo (BAI e BAI, 2018).

O sub-resfriamento, a diferença de temperaturas entre o ponto D e ponto B (Figura 2.5), é a força-motriz na formação do hidrato, responsável por supersaturar o sistema e retirá-lo da condição de metaestabilidade. Porém, outras variáveis também afetam a nucleação, como por exemplo, tamanho e composição da molécula hóspede, geometria, área superficial, contaminantes presentes na água, grau de agitação ou turbulência (SLOAN JR e KOH, 2007).

A curva de dissociação é utilizada como curva de equilíbrio porque a condição do ponto B possui imprecisão na obtenção devido à estocasticidade própria do fenômeno de formação do hidrato, que está relacionada ao período de indução e ao sub-resfriamento do sistema (MALI *et al.*, 2018). Ao analisar a Figura 2.8, na qual são mostrados dados experimentais que representam tempos de indução quando 90%, 95% e 98% das amostras que foram estudadas pelos autores formaram hidratos, observa-se que há uma tendência exponencial do comportamento do tempo de indução com o sub-resfriamento, porém principalmente para sub-resfriamentos com menores temperaturas, nota-se uma grande dispersão em relação aos tempos de indução obtidos.

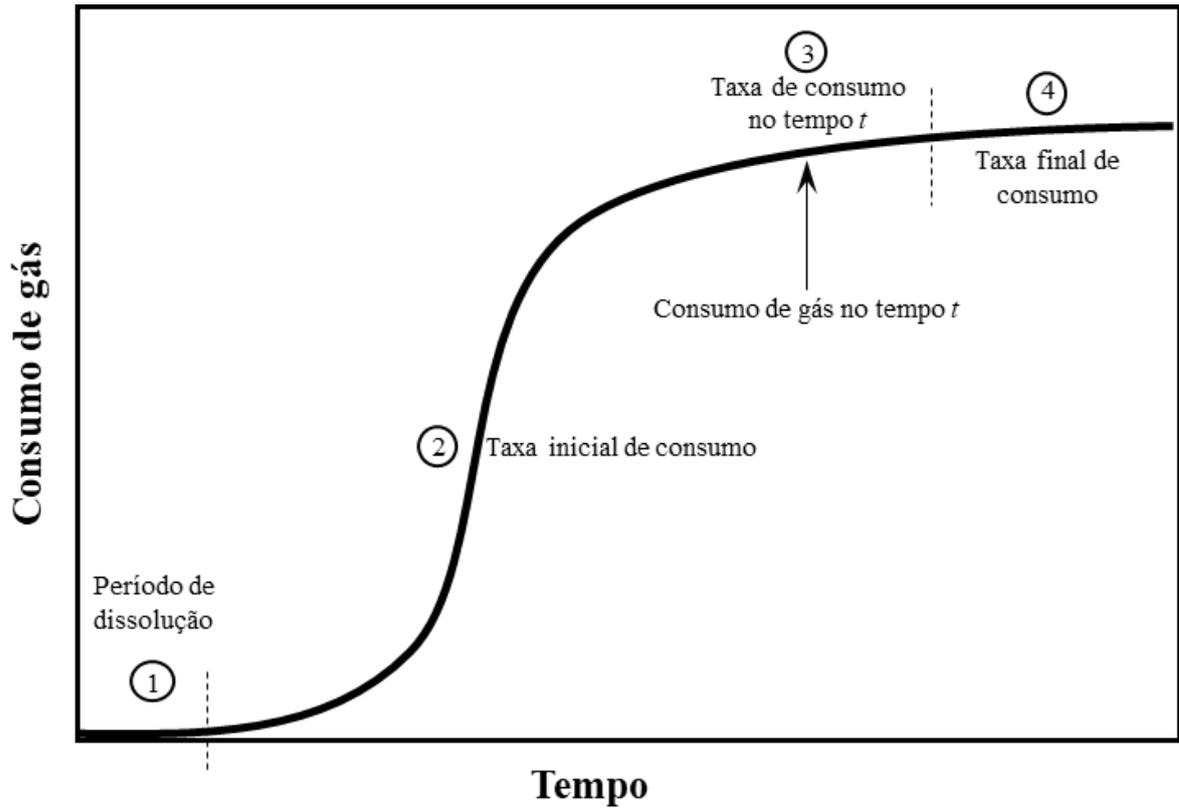


Figura 2.6: Consumo de gás versus tempo para formação de hidrato.
 Fonte: Adaptado de Sloan Jr. e Koh (2007).

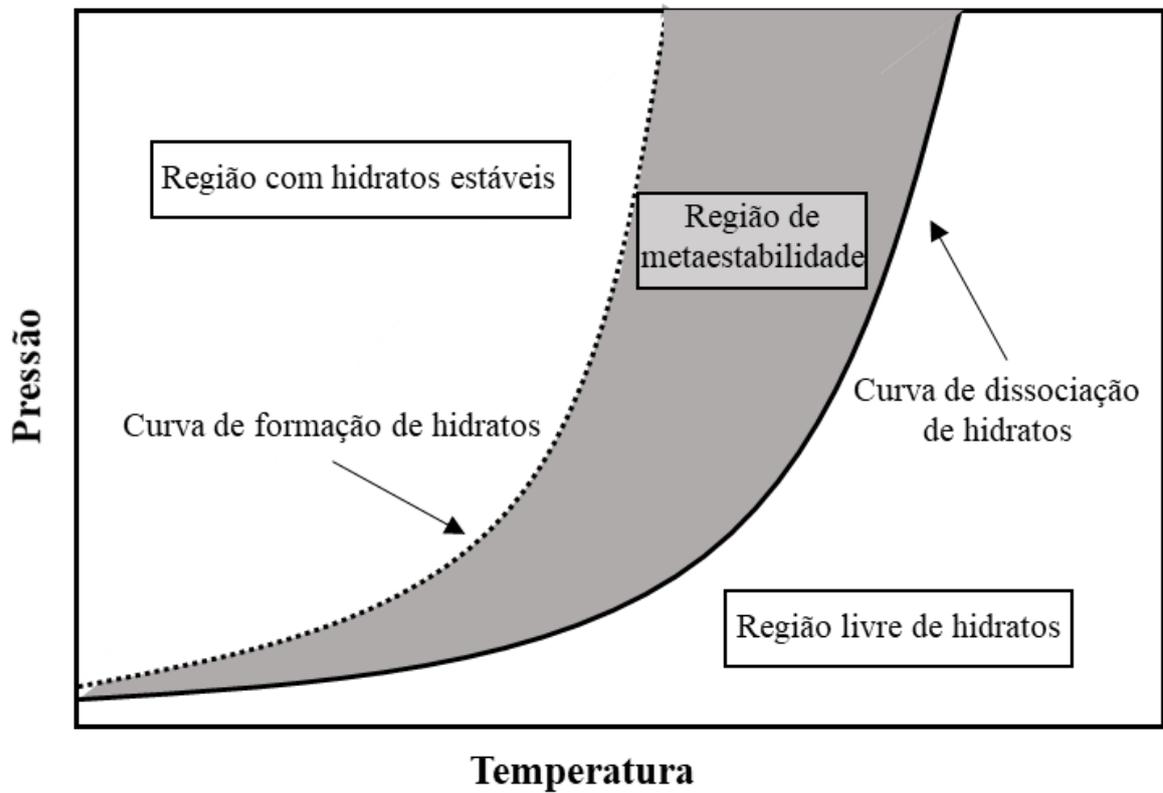


Figura 2.7: Regiões de formação e dissociação de hidratos.
 Fonte: Adaptado de Bai e Bai (2018).

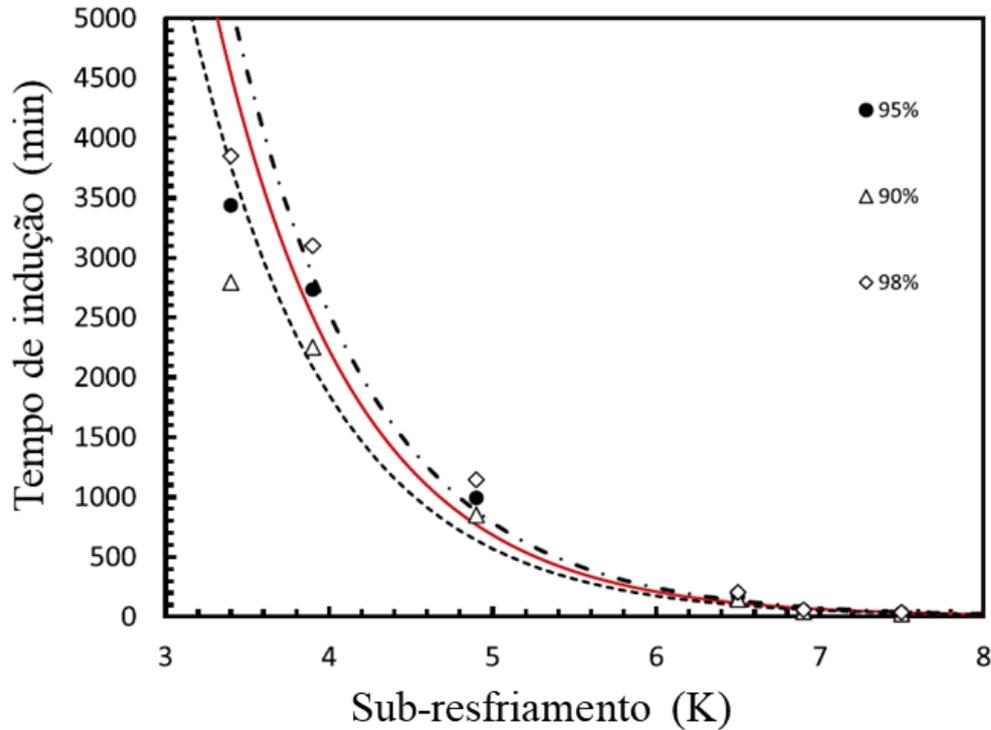


Figura 2.8: Tempo de indução versus sub-resfriamento.
Fonte: Adaptado de Mali *et al.* (2018).

Um modelo conceitual que combina os diferentes mecanismos para formação de hidratos, considerando sistemas não emulsionados, para escoamento de fluidos em dutos, pode ser observado na Figura 2.9. A primeira etapa é o arraste das fases devido ao cisalhamento imposto pelo escoamento. A segunda, é a separação das fases dispersas antes de uma quantidade significativa de hidrato ser formada, ou detectada macroscopicamente. No terceiro estágio ocorre o crescimento de hidratos como partículas dispersas nas fases líquidas e sua deposição nas paredes do duto. O quarto estágio é a aglomeração das partículas cristalinas, sua remoção das paredes do duto e a fixação dos aglomerados, que não podem ser mais transportados com o fluxo. Estes mecanismos irão levar a um acúmulo de hidratos e eventual plugueamento da tubulação, que é o último estágio.

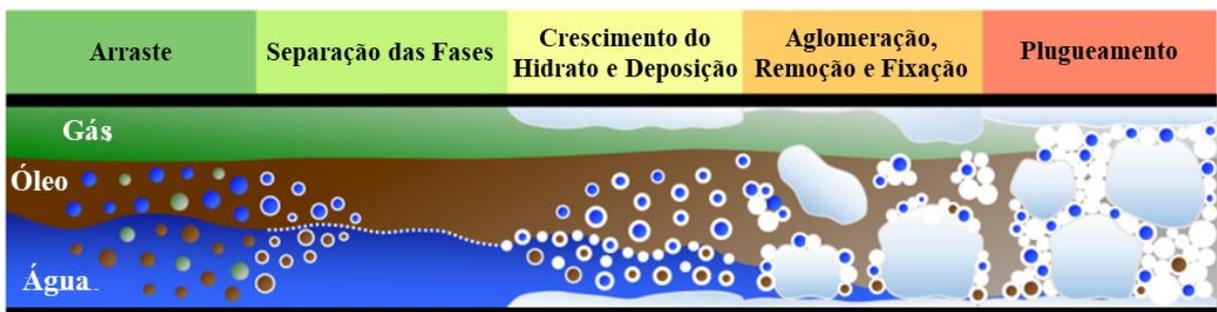


Figura 2.9: Modelo conceitual para formação e acumulação de hidratos em tubulações (óleo não emulsionado).
Fonte: Adaptado de Straume *et al.* (2016).

O método mais comum para inibição de hidratos é através da adição de inibidores químicos, havendo duas categorias de acordo com a dosagem utilizada: os inibidores de hidratos de alta dosagem (HDHIs – *High Dosage Hydrate Inhibitors*), também conhecidos como inibidores de hidratos termodinâmicos (THIs – *Thermodynamic Hydrate Inhibitors*), e os inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs – *Low Dosage Hydrate Inhibitors*), que podem ser inibidores cinéticos (KHIs – *Kinetic Hydrate Inhibitors*) ou inibidores antiaglomerantes (AAs – *Anti-Agglomerants*), que atuam nas etapas cinéticas da formação do hidrato – nucleação e crescimento – e na redução da aglomeração entre os cristais de hidrato formados, respectivamente (BAI e BAI, 2018; OLIVEIRA *et al.*, 2018; LAL e NASHED, 2019). A Figura 2.10 esquematiza estes diferentes tipos de inibidores e suas particularidades.

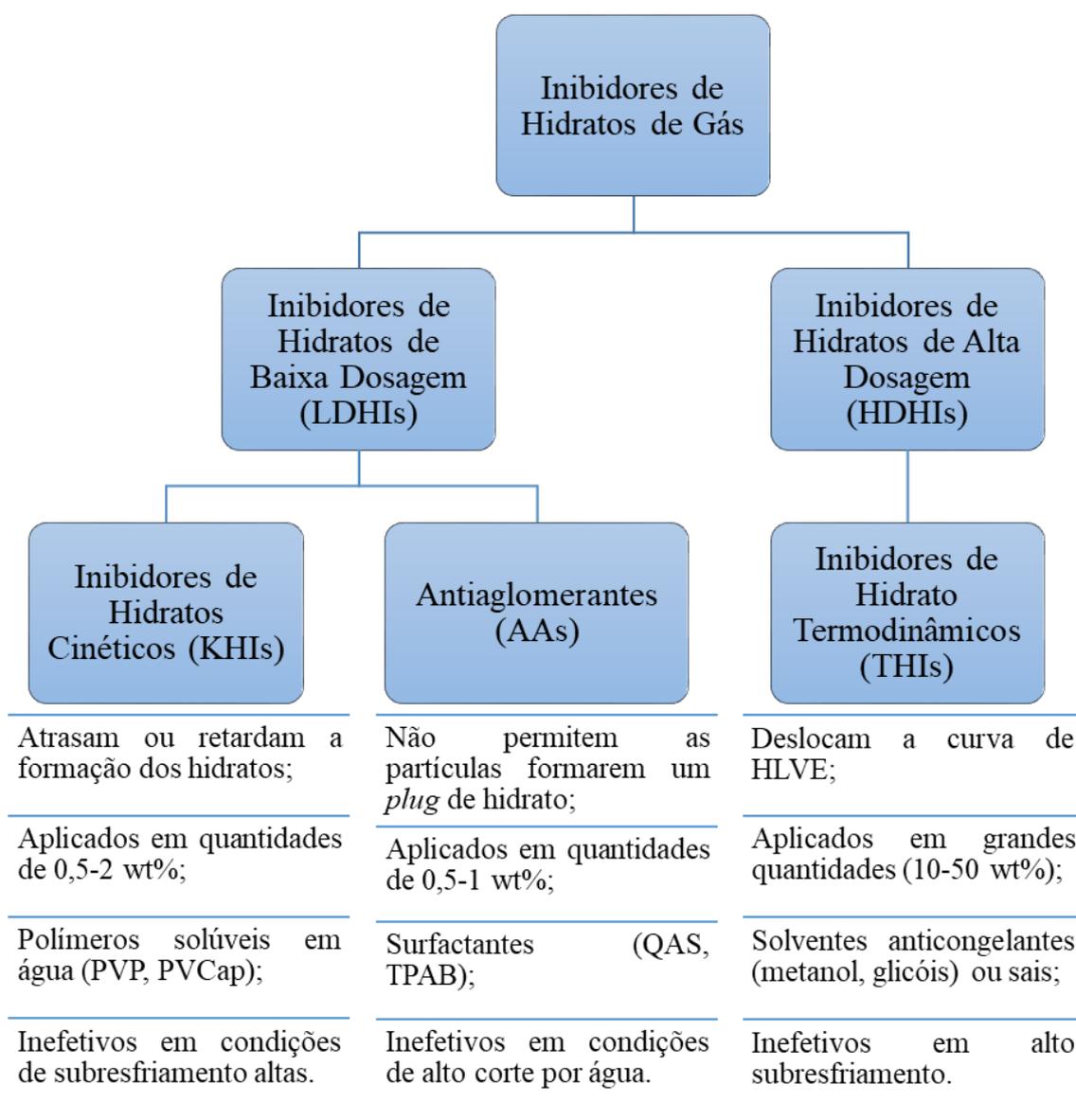


Figura 2.10: Diferentes tipos de inibidores aplicados na indústria do petróleo.

Fonte: Adaptado de Oliveira *et al.* (2018) e Lal e Nashed (2019).

Estes diferentes tipos de inibidores químicos de hidratos de gás possuem diferentes mecanismos para inibição de hidratos, conforme mostrado na Figura 2.11. Os THIs agem deslocando a curva de equilíbrio de hidratos, buscando condições de pressão e temperatura onde hidratos não sejam formados. Os KHIs retardam a formação do hidrato e os AAs dispersam os cristais de hidratos, impedindo que eles se aglomerem e formem um *plug* de hidrato.

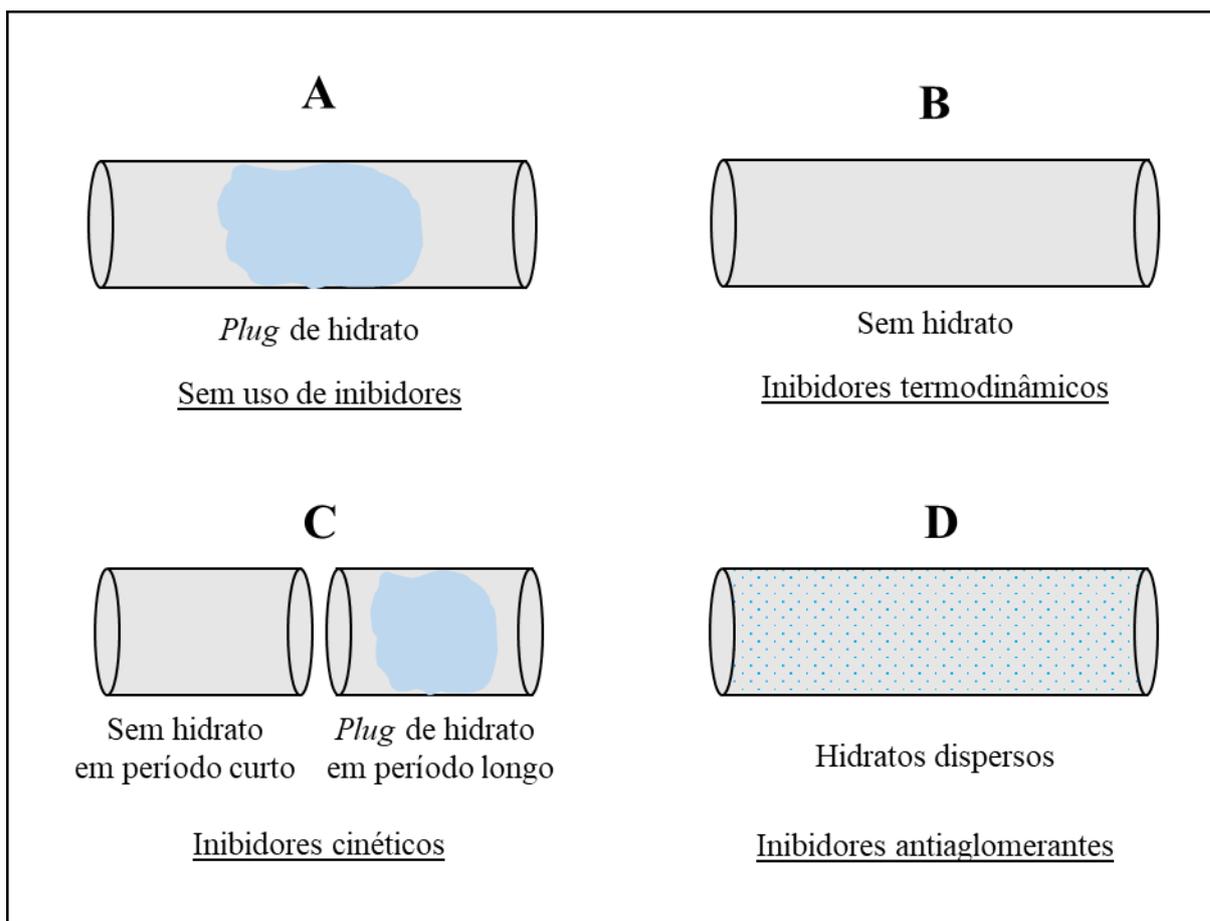


Figura 2.11: Mecanismos de inibição de hidratos.
Fonte: Adaptado de Bai e Bai (2018).

Os THIs mais comumente utilizados são solventes orgânicos ou sais. A inibição por meio dos solventes orgânicos é atribuída pela presença do grupo hidroxila (OH), que possui capacidade de estabelecer pontes de hidrogênio com a água, interrompendo a interação das moléculas de água com o gás (Figura 2.12). Já os sais também são induzidos a este comportamento devido à presença dos íons carregados positivamente (cátions), que produzem densidades de carga que superam as pontes de hidrogênio presentes entre as moléculas de água (SLOAN JR e KOH, 2007; LAL e NASHED, 2019).

Aumentar a concentração de THIs implica em uma maior interrupção entre as ligações de hidrogênio entre as moléculas da água que encapsulam o gás, o que provoca um maior

deslocamento para a esquerda da curva de equilíbrio de hidratos (LAL e NASHED, 2019). A Figura 2.13 mostra o efeito de alguns inibidores termodinâmicos (TEG – trietilenoglicol, MEG – monoetilenoglicol, MeOH – metanol e NaCl – cloreto de sódio) no equilíbrio de hidratos para frações mássicas de 20% em água.

Sais em geral tem um maior impacto na inibição dos hidratos, já que eles se ionizam na solução, interagindo com os dipolos das moléculas de água, causando interações eletrostáticas que são mais intensas do que as causadas por ligações através de pontes de hidrogênio. Álcoois com pesos moleculares menores possuem maior habilidade de inibição de hidratos, por exemplo, metanol possui maior poder de inibição que o etanol e os glicóis. Isto ocorre, porque, álcoois com pesos moleculares menores, possuem maior volatilidade, e um maior número de moléculas, existindo uma ação maior na atividade da água (SLOAN JR e KOH, 2007). Porém, o MEG possui a vantagem de ter uma menor volatilidade, maior densidade e ainda ser recuperado e reciclado mais facilmente que o metanol em plataformas de petróleo *offshore* (BAI e BAI, 2018).

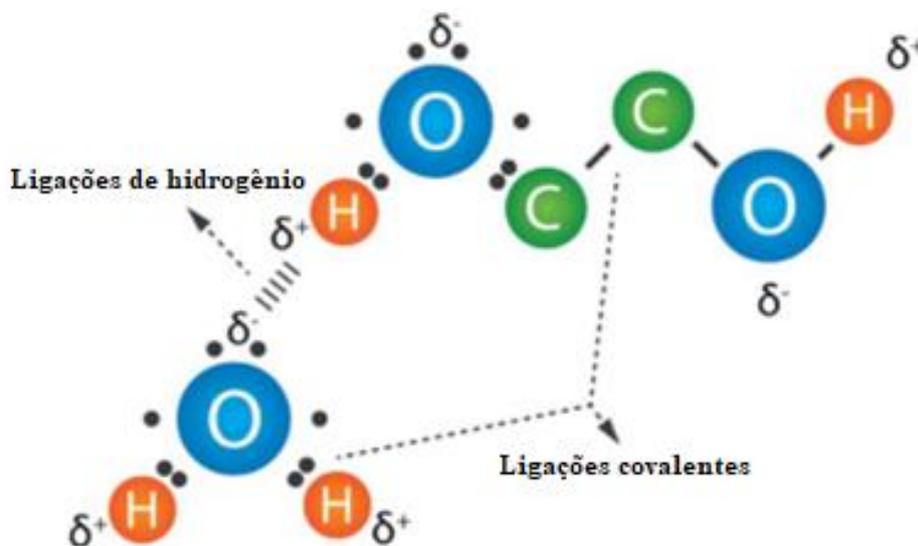


Figura 2.12: Interações entre álcoois e moléculas de água.
Fonte: Adaptado de Cordeiro Jr. (2019).

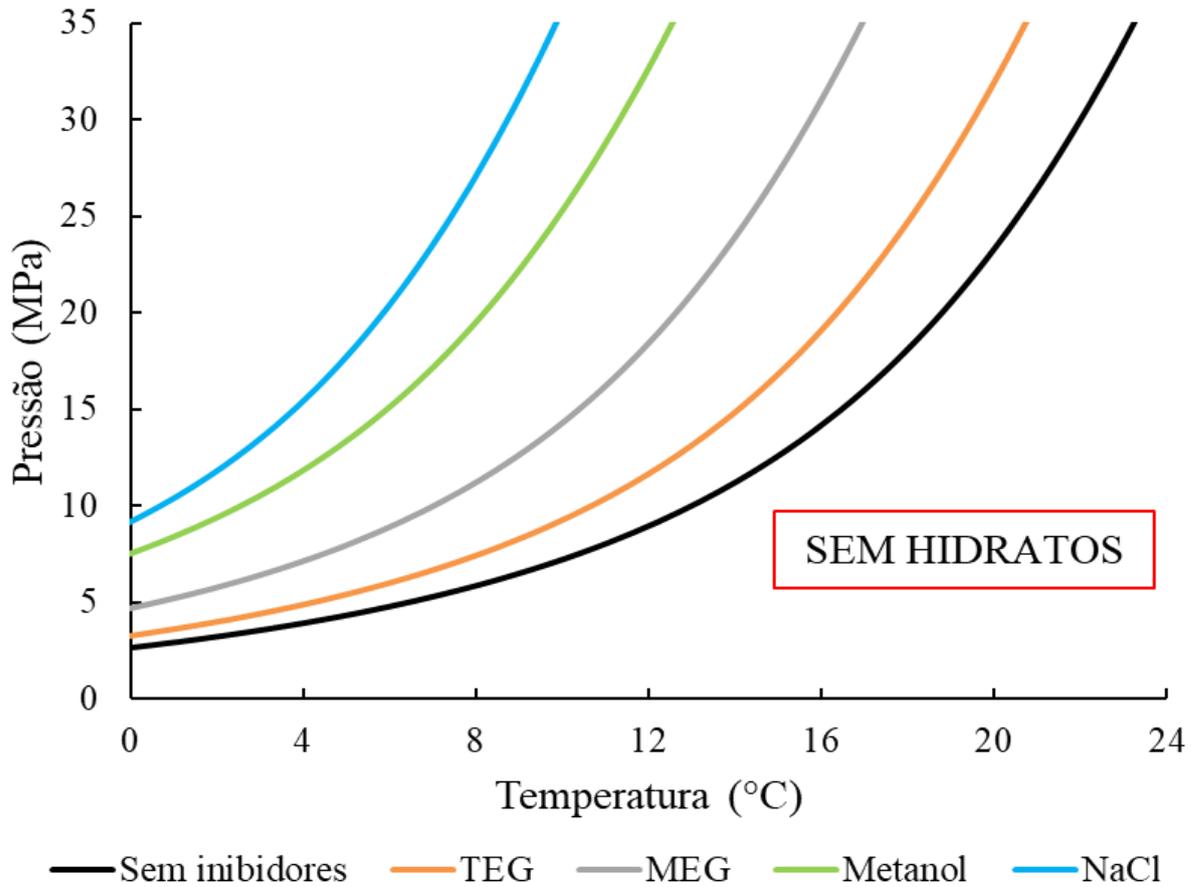


Figura 2.13: Efeito de inibidores termodinâmicos na curva de equilíbrio de hidratos.
 Fonte: Adaptado de Bai e Bai (2018).

A Figura 2.14 apresenta curvas de equilíbrio de hidratos de metano em água e a atuação de diversos inibidores termodinâmicos obtidos por Østergaard *et al.* (2000). As curvas são resultantes do modelo termodinâmico de hidratos de metano da Universidade Heriot-Watt (HWHYD) para diversos tipos soluções aquosas de sal e inibidores químicos comumente utilizados em atividades de exploração de poços de hidrocarbonetos. Como mostrado na figura, o efeito de inibição reflete na redução da temperatura de equilíbrio e varia desde 1 K, para 10% (% massa) de TEG, até quase 6,5 K, para 10% (% massa) de $MgCl_2$ (cloreto de magnésio) (ØSTERGAARD *et al.*, 2000).

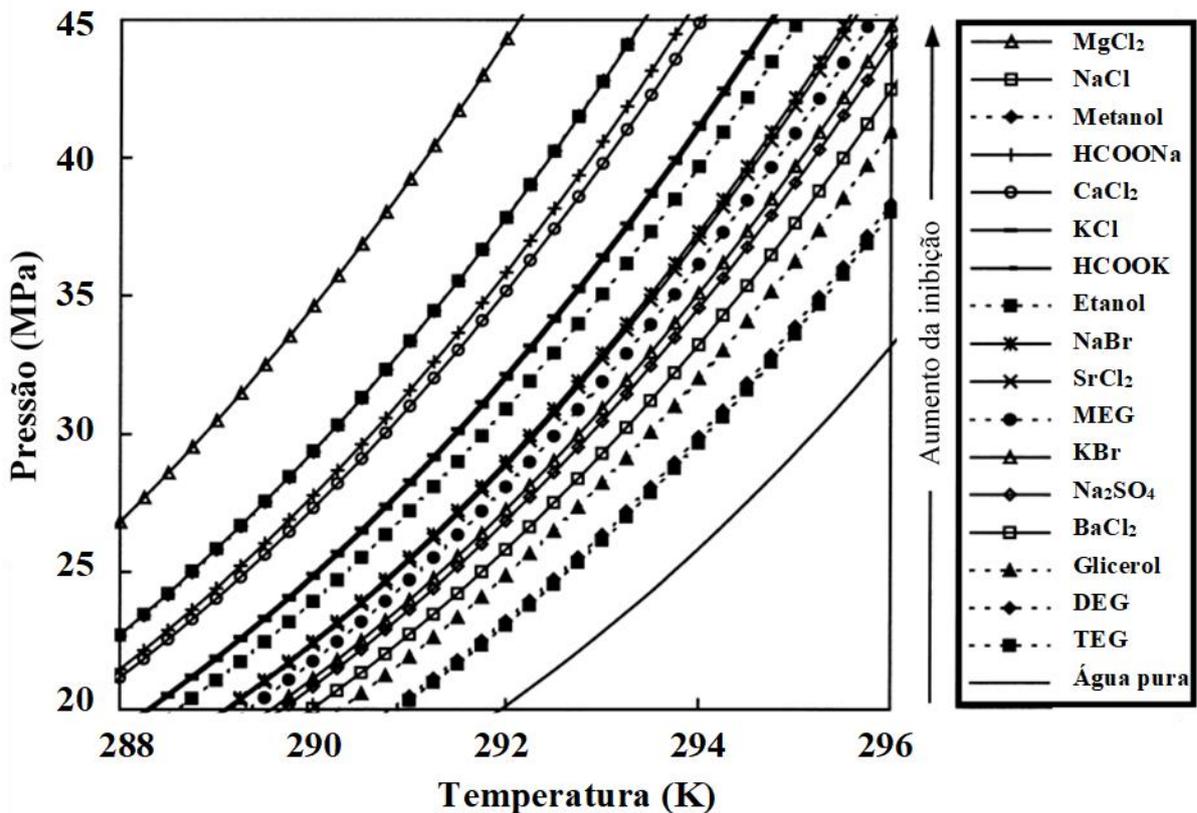


Figura 2.14: Efeito de 10% (% massa) de sal ou inibidor orgânico na curva de equilíbrio de hidratos de metano. Fonte: Adaptado de Østergaard *et al.* (2000).

Os inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs), por sua vez, começaram a ser utilizados na década de 90 e diferem dos THIs por não eliminarem totalmente os hidratos, mas por gerenciarem sua formação. Os LDHIs são utilizados em quantidades menores, aproximadamente entre 0,5% e 3,5% (% massa) em água, requisitando um menor espaço de acomodação em plataformas *offshore*. Além disso, não são voláteis e causam um menor impacto ambiental. Porém, possuem um elevado custo em relação aos THIs e não podem ser recuperados (LAL e NASHED, 2019).

Os inibidores de hidratos cinéticos (KHIs), que são LDHIs, inibem a formação de hidratos atrasando o tempo de indução ou o de nucleação. São utilizados em concentrações abaixo de 3,5% (% massa) em água e são, principalmente, baseados em polímeros solúveis em água, como o polivinilpirrolidona (PVP) e o polivinilcaprolactama (PVCap). O mecanismo de atuação dos KHIs funciona ao impedir que as partículas dos núcleos de hidratos atinjam um tamanho crítico para o crescimento espontâneo, através da perturbação da estrutura das moléculas de água por meio de interações hidrofóbicas e, também, ao condensar ou impedir o processo de crescimento adicional dos hidratos, adsorvendo os cristais de hidratos recém-crescidos. O principal fator que afeta a performance dos KHIs são as taxas de sub-resfriamento

do sistema, sendo efetivos em sub-resfriamentos abaixo de 10°C, limitando seu uso para aplicações em lâminas d'água profundas e ultra profundas (OLIVEIRA *et al.*, 2018; LAL e NASHED, 2019).

Os inibidores antiaglomerantes (AAs) mais comumente utilizados são os surfactantes e os sais quaternários de amônio (QAS), que são cadeias longas compostas por extremidades hidrofílicas e hidrofóbicas. A extremidade hidrofílica (aniônica) se liga às moléculas de água, enquanto a extremidade hidrofóbica (catiônica), que é mais longa, é dissolvida nas fases óleo ou gás. Os AAs são capazes de manter as partículas de hidratos suspensas e dispersas na fase líquida (LAL e NASHED, 2019).

2.2 Fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de líquidos, sólidos, aditivos, e podem conter, até mesmo, gases. Levando em consideração seus aspectos químicos, eles podem ter aparência de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão. Eles são especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura (THOMAS, 2001).

De acordo com Bougoyne *et al.* (1991), suas principais funções são:

- Limpar os fragmentos de rochas gerados pela broca e carregá-los até a superfície;
- Exercer pressão hidrostática suficiente nas formações de subsuperfície para evitar que os fluidos da formação entrem dentro do poço (influxo);
- Manter o poço perfurado estável até o revestimento de aço ser cimentado no poço;
- Resfriar e lubrificar a broca e a coluna de perfuração.

Estes fluidos são classificados de acordo com seu fluido base em: i) fluidos base água, nos quais as partículas sólidas estão suspensas em água ou salmoura, porém, óleo pode estar emulsionado na água, sendo a água a fase contínua; e ii) fluidos não aquosos, nos quais as partículas sólidas estão suspensas em óleo, estando a salmoura ou outro líquido de baixa atividade emulsionados no óleo, ou seja, o óleo é a fase contínua (CAENN *et al.*, 2017).

2.2.1 Fluidos de perfuração base glicerina

Em junho de 2009, Daniel Guy Pomerleau, patenteou os fluidos de perfuração base glicerol. Segundo Pomerleau (2009), esta invenção seria capaz de estabilizar formações sensíveis à água durante a perfuração de poços, o que impede o inchamento de argila, que poderia levar à instabilidade do poço. Porém, desde o final da década de 80, o glicerol já vem sendo testado como aditivo para fluidos de perfuração base água, principalmente por possuir propriedades inibidoras de hidratos, como será apresentado futuramente no Capítulo 3.

O glicerol ($C_3H_8O_3$), ou 1,2,3-propanotriol (Figura 2.15), pode ser obtido de três maneiras: a primeira, a partir de uma reação química chamada de transesterificação, na qual triglicerídeos, que são os maiores componentes dos óleos vegetais e gorduras animais reagem na presença de um catalisador (usualmente uma base) com um álcool (geralmente metanol) dando origem a um éster alquílico (biodiesel) e ao glicerol (Figura 2.16). Os triglicerídeos que servem de matéria-prima para a produção de biodiesel e de glicerol são óleos vegetais (soja, semente de algodão, palma, amendoim, canola, girassol, cártamo e coco), gorduras animais (geralmente sebo) e também óleos já usados em frituras (KNOTHE *et al.*, 2005).

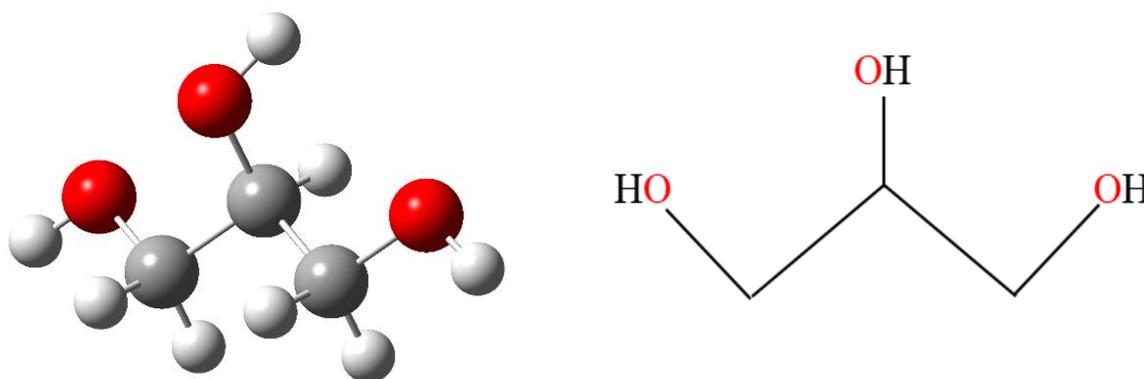


Figura 2.15: Molécula do glicerol.

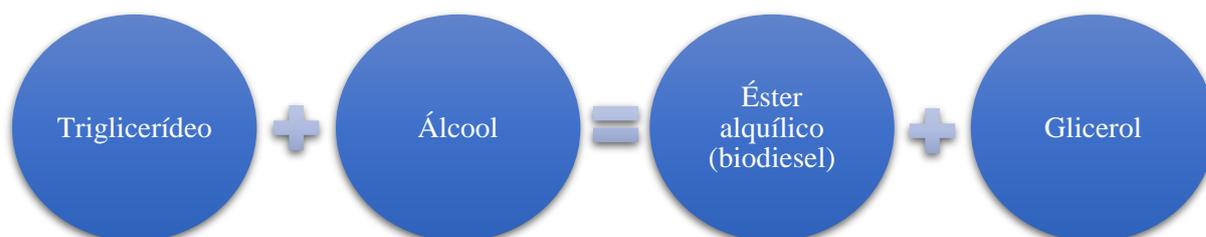


Figura 2.16: Reação de transesterificação.
Fonte: Knothe *et al.* (2005).

A segunda é a partir da fabricação de sabão, na qual gordura é fervida com uma solução de soda cáustica (hidróxido de sódio) e sal. As gorduras reagem com a soda cáustica e formam sabão e glicerol. A terceira é na produção de ácidos graxos, através de hidrólise contínua a alta pressão, na qual um fluxo ascendente e contínuo de gordura em uma coluna flui em contracorrente com água a 250-260 °C e 5 MPa (720 psi), a gordura é dividida pela água em ácidos graxos e glicerol (KNOTHE *et al.*, 2005).

Em 2020, o Brasil produziu mais de 6,43 milhões de m³ de biodiesel (Figura 2.17). Comparando a evolução da produção de biodiesel do Brasil que havia em 2011 e em 2020, houve um aumento de produção de quase 2,4 vezes; só de 2019 a 2020, este aumento foi de 8,97% (ANP, 2011), destacando a tendência de crescimento na produção para os próximos anos.

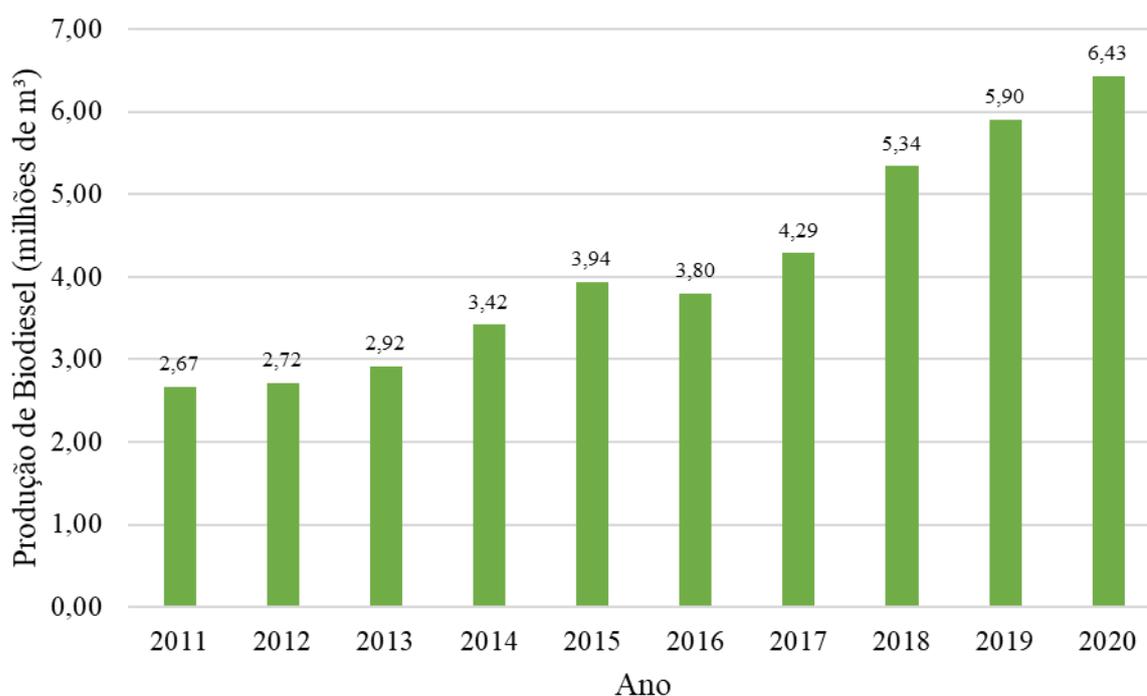


Figura 2.17: Evolução da produção de biodiesel no Brasil – 2011-2020.
Fonte: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás e biocombustíveis (2021).

Atualmente, o Brasil é o 4º maior produtor de biodiesel do mundo, com 12,2% em participação na produção mundial, atrás somente da União Europeia (32,3%), Estados Unidos (18,1%) e Indonésia (15%). Até 2030, a produção mundial de biodiesel deve aumentar em 50 milhões de m³, porém o consumo de biodiesel no mundo deve permanecer constante nesta próxima década (Figura 2.18), o que explica a tendência de estabilidade/pequeno decréscimo no preço real do biodiesel para os próximos anos (OECD/FAO, 2021).

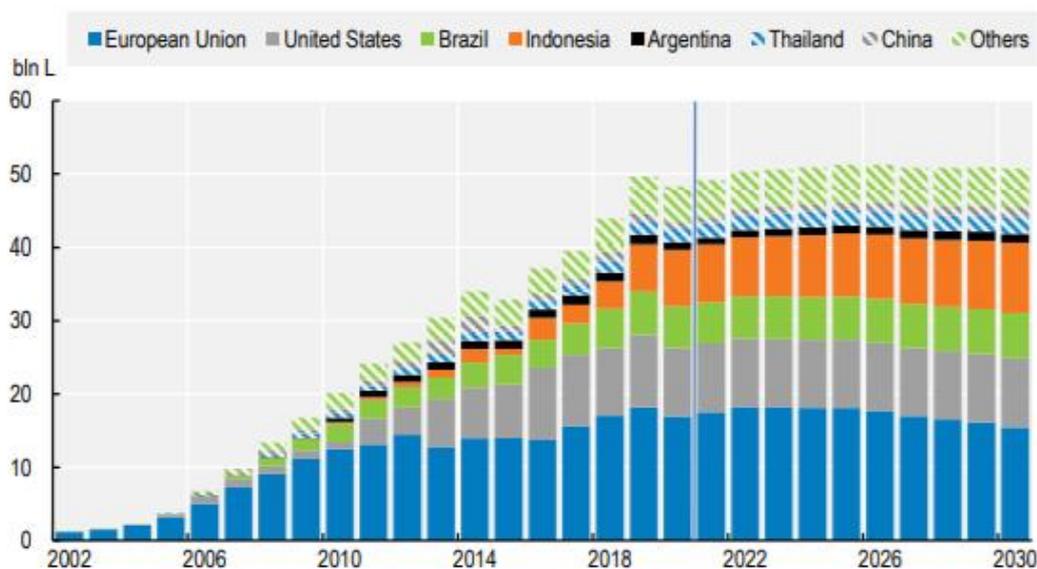


Figura 2.18: Desenvolvimento do consumo de biodiesel no mundo.
Fonte: OECD/FAO (2021).

Outros importantes pontos que merecem destaque são: a produção mundial de glicerol e o preço do glicerol bruto (Figura 2.19), e a produção de glicerina a partir de biodiesel no Brasil (Figura 2.20). A produção de glicerol mundialmente e no Brasil refletem uma tendência de alta. No Brasil, de 2019 a 2020, o aumento na produção de glicerol foi de 13,26% (ANP, 2021). O preço do glicerol bruto desde 2009 vem decaindo, estando em sua média mundial, abaixo dos 20 centavos de dólar por litro (NOMANBHAY *et al.*, 2018).

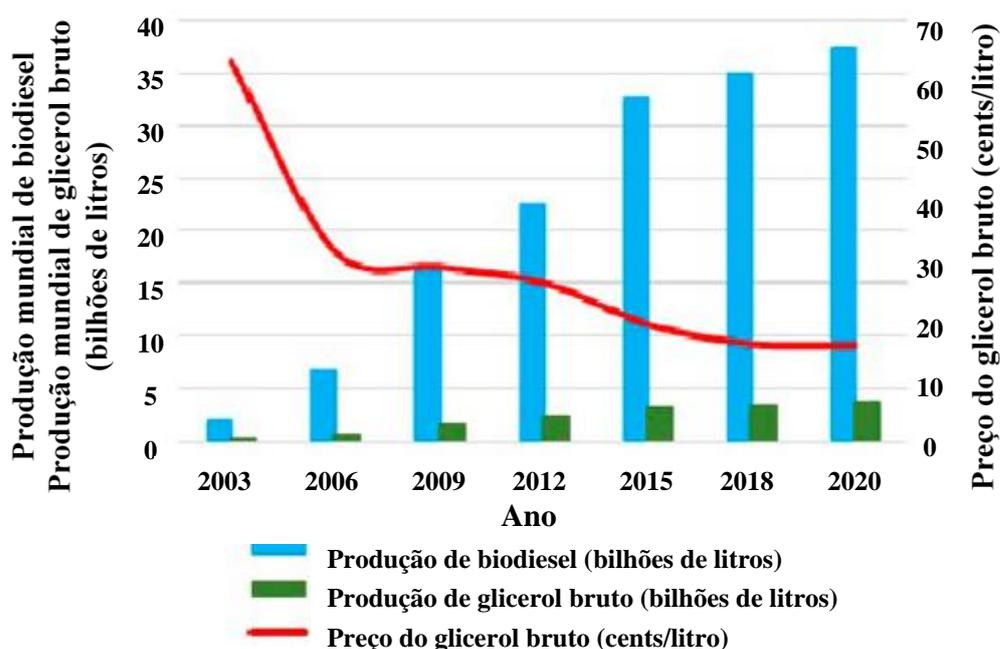


Figura 2.19: Produção mundial de biodiesel e glicerol e preço do glicerol bruto de 2003 a 2020.
Fonte: Adaptado de Nomanbhay *et al.* (2018).

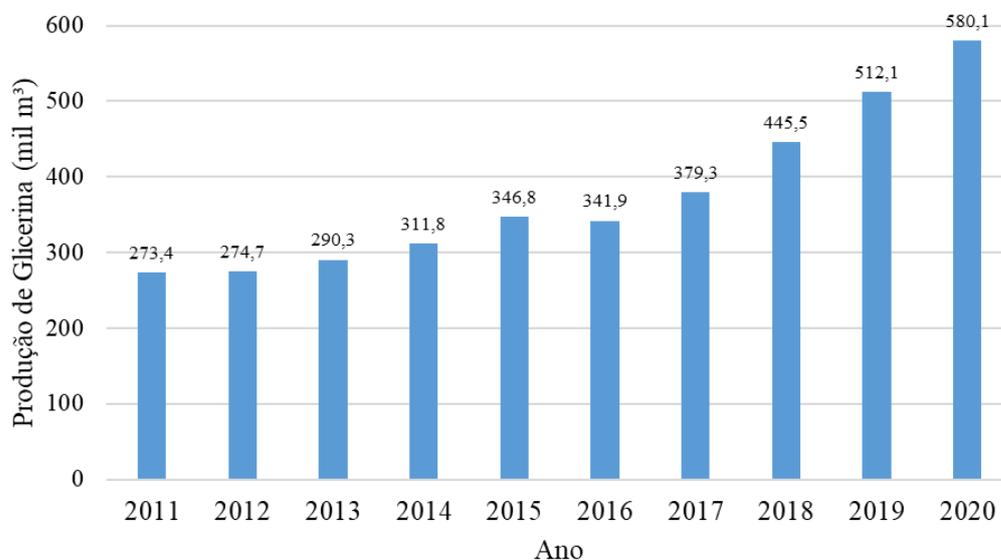


Figura 2.20: Glicerina gerada na produção de biodiesel no Brasil – 2011-2020.
 Fonte: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás e biocombustíveis (2021).

Independente da maneira que o glicerol bruto é produzido, ele geralmente é tratado e refinado por filtração, aditivos químicos, e destilação fracionada à vácuo para obter um maior grau de pureza. É daí que vem o termo “glicerina”, que se aplica para os produtos comerciais purificados que contém mais de 95% de glicerol. Existem três tipos de glicerina refinada baseada na sua pureza e finalidade: (a) “grau técnico”, usada na indústria química, possui uma pureza de 98%; (b) “United States Pharmacopeia” (USP), glicerina de gordura animal ou fontes de óleo vegetal, usada na indústria de alimentos e farmacêutica, possui uma pureza de 99,7%; (c) “Food Chemicals Codex” (FCC), glicerina de fontes de óleo vegetal, apropriada para uso em alimentos, possui uma pureza entre 99,5% e 99,7% (QUISPE *et al.*, 2013).

Existe também a glicerina loira, que designa a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel, no qual a fase glicerizada sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos que podem ser formados no processo. Esta glicerina geralmente possui aproximadamente 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (MOTA *et al.*, 2009).

Uma das grandes preocupações da indústria é o destino do glicerol e glicerina, pois como apresentado nos gráficos anteriores, existe uma grande produção destes compostos, o que reflete no seu preço baixo nos últimos anos. Logo, é consenso tanto na comunidade científica, quando no setor industrial, que se busquem novas alternativas para o consumo extra do glicerol produzido (MOTA *et al.*, 2009; BEATRIZ, *et al.*, 2011).

Existem duas alternativas viáveis para uso desta substância: como aditivo ao fluido de perfuração, ou ao utilizar a glicerina como fase aquosa de um fluido de perfuração. No Brasil, existe uma patente depositada em 2009 e publicada em 2012 acerca do desenvolvimento de um fluido de perfuração para poços de petróleo a base de glicerina. Este fluido seria desenvolvido a partir da mistura de glicerina (como fase aquosa) com óleo de coco (como fase oleosa) com um tensoativo para homogeneizar a mistura. O produto obtido foi uma microemulsão estável, límpida e monofásica, com propriedades adequadas de estabilidade térmica e reológica do fluido, e foi comprovada sua eficiência como fluido de perfuração (CURBELO *et al.*, 2012).

Como aditivo ao fluido de perfuração, o glicerol pode ser utilizado devido às características que ele possui como lubrificante, principalmente para as regiões da broca e coluna, visto que existem altas forças friccionais entre a coluna de perfuração e o poço aberto ou revestimento, que podem levar a problemas como torque e arraste, ocasionando o desgaste prematuro destas ferramentas (MUELLER *et al.*, 2004; SOARES *et al.*, 2011; MARBUN *et al.*, 2013).

Como relatado por Pomerleau (2009) em sua patente, o glicerol é capaz de estabilizar formações sensíveis à água durante a perfuração de poços. Este aditivo em fluido de perfuração base água é capaz de controlar a pressão de inchamento da argila e minimizar problemas de estabilidade de poço (CHENEVERT E PERNOT, 1998).

Outra característica que o glicerol possui é a de emulsificante, podendo ser utilizado para estabilizar emulsões inversas de fluidos de base sintética (AL-SABAGH *et al.*, 2009; SOARES *et al.*, 2011). Ele também possui um efeito de anticristalização, sendo testado em um fluido de perfuração base éster para diminuir sua temperatura de congelamento e o tempo de indução (SOARES *et al.*, 2011).

Pelo fato de o glicerol ser um composto orgânico solúvel em água, com baixa tensão interfacial, baixa condutividade e maior densidade se comparado com a água, o torna também uma opção para aumento do peso do fluido, com menor adição de sólidos. Fluidos a base de glicerina também reduzem a solubilidade de sais e inchamento de argilas, sendo estas características semelhantes a de fluidos de base sintética, como por exemplo, parafina e olefina. Estes fluidos também são biodegradáveis e com baixo nível de toxicidade, estando de acordo com regulações ambientais (CORREA *et al.*, 2017).

O glicerol como base de fluido sintético apresenta capacidade de lidar com sedimentos em suspensão, em teste reológico, porém também devem ser adicionados viscosificantes para aumento da viscosidade plástica e limite de escoamento. Além disso, a formação de reboco que

ele provoca é baixa, sendo muito efetivo para evitar problemas de prisão de coluna por diferencial de pressão (MARBUN *et al.*, 2013).

Uma outra vantagem do fluido base glicerina em relação a um fluido base água convencional é que a perda de filtrado de um fluido base glicerina é 5 vezes menor do que fluido base água para formações com alta permeabilidade e 4,3 vezes menor para formações de baixa permeabilidade. Além disso, a formação de reboco se estabiliza 2 vezes mais rápido para fluidos base glicerina do que para fluidos base água para formações com alta permeabilidade, e 1,3 vezes para formações com baixa permeabilidade. Por ter uma menor penetração no filtrado, o dano à formação causado pelo fluido base glicerina é mínimo (MALGARESI *et al.*, 2018).

Uma semelhança que os fluidos base glicerina possuem em relação aos fluidos base água, é que o metano não solubiliza nestes tipos de fluidos, mesmo em pressões até 55 MPa. No contexto de controle de poços, esta é uma grande vantagem, pois resulta em uma detecção de *kick* o mais rápido possível (DUARTE, 2020).

O papel da glicerina como inibidor de hidratos será discutido melhor na Seção 2.3.1 e Capítulo 3 (Seção 3.2.4).

2.2.2 Fluidos de perfuração base olefina

Os fluidos de perfuração não aquosos, em especial os de base óleo começaram a ser utilizados desde a década de 1920 nos EUA, sendo o óleo diesel amplamente utilizado para perfuração de poços. Porém o óleo diesel contém compostos aromáticos, sendo muito tóxico ao meio ambiente. Nos anos 1980, novas regras ambientais e regulações começaram a banir o uso deste tipo de fluido, dando lugar aos fluidos de perfuração de base sintética, principalmente no início dos anos 2000, que são menos tóxicos a organismos marinhos e foram mais aceitos por agências de meio ambiente (CAENN *et al.*, 2017).

Existem três tipos de fluidos de base sintética:

- Parafinas (alcanos): possuem cadeias simples de carbonos de C10 a C22;
- Olefinas (alcenos): possuem uma cadeia dupla, sendo ela no primeiro carbono (alfa olefina) ou internamente (olefina interna), com cadeias de carbono de C15 a C18;
- Ésteres: são óleos vegetais modificados, principalmente do óleo de palma.

Dentre os fluidos citados, os fluidos de perfuração base olefínica têm sido os mais utilizados devido ao seu menor potencial de toxicidade e atendimento às características técnicas requeridas para a perfuração de poços (IBAMA, 2018). As olefinas possuem como características a viscosidade moderada, boa biodegradação, baixa toxicidade, custo moderado

e de fácil manutenção (CAENN *et al.*, 2017). De acordo com Visser *et al.* (2002, 2004) e Cano *et al.* (2005), os fluidos de perfuração base olefina são mais passíveis de serem biodegradados e com menos risco ambiental do que outros fluidos de perfuração de base sintética.

É preferível que este tipo de fluido contenha isômeros de olefina entre 14 e 18 carbonos, pois os isômeros que contém menos que 14 carbonos são mais tóxicos e os contendo mais que 18 carbonos são mais viscosos (HALLIDAY E SCHWERTNER, 1997).

Acerca do estudo de hidratos com olefinas, só existem dados experimentais para olefinas gasosas, com 2 carbonos (etileno) e 3 carbonos (propileno) (REAMER *et al.*, 1952; MA *et al.*, 2008; LEE e KANG, 2013; CHAPOY *et al.*, 2013). Não foram encontrados dados experimentais de olefina em sua fase líquida, como base de um fluido de perfuração sintético atuando como inibidor de hidratos.

2.3 Formação de hidratos em operações de perfuração de poços de hidrocarbonetos

Uma das principais atividades durante a exploração de campos de hidrocarbonetos é a perfuração de poços, que ocorre com a presença de uma sonda. Na perfuração marítima (*offshore*), é necessária a utilização do *riser* de perfuração, que é um duto que conecta a cabeça do poço submarina à sonda de perfuração. O método mais utilizado para a perfuração de poços é a perfuração rotativa, no qual as rochas são perfuradas pela ação da rotação e peso aplicados a uma broca localizada na extremidade da coluna de perfuração (Figura 2.21a). Fragmentos de rocha são removidos do poço através do fluido ou lama de perfuração, que é injetado no poço por dentro da coluna de perfuração e retorna à superfície através do espaço anular formado pelas paredes do poço e a coluna (THOMAS *et al.*, 2001).

No entanto, durante a perfuração do poço, pode ocorrer influxo (*kick*) de gás natural advindo de uma formação permeável devido ao desequilíbrio de pressões poço/formação, ou seja, a pressão da formação (pressão de poros) se torna maior que a pressão hidrostática dentro do poço exercida pelo fluido de perfuração. Pelo fato de o gás ser mais leve do que o fluido de perfuração, ele ascende dentro do poço e atinge o equipamento de segurança do poço, o *Blowout Preventer* (BOP), que está localizado no fundo do mar, caso o escoamento for interrompido (Figura 2.21b).

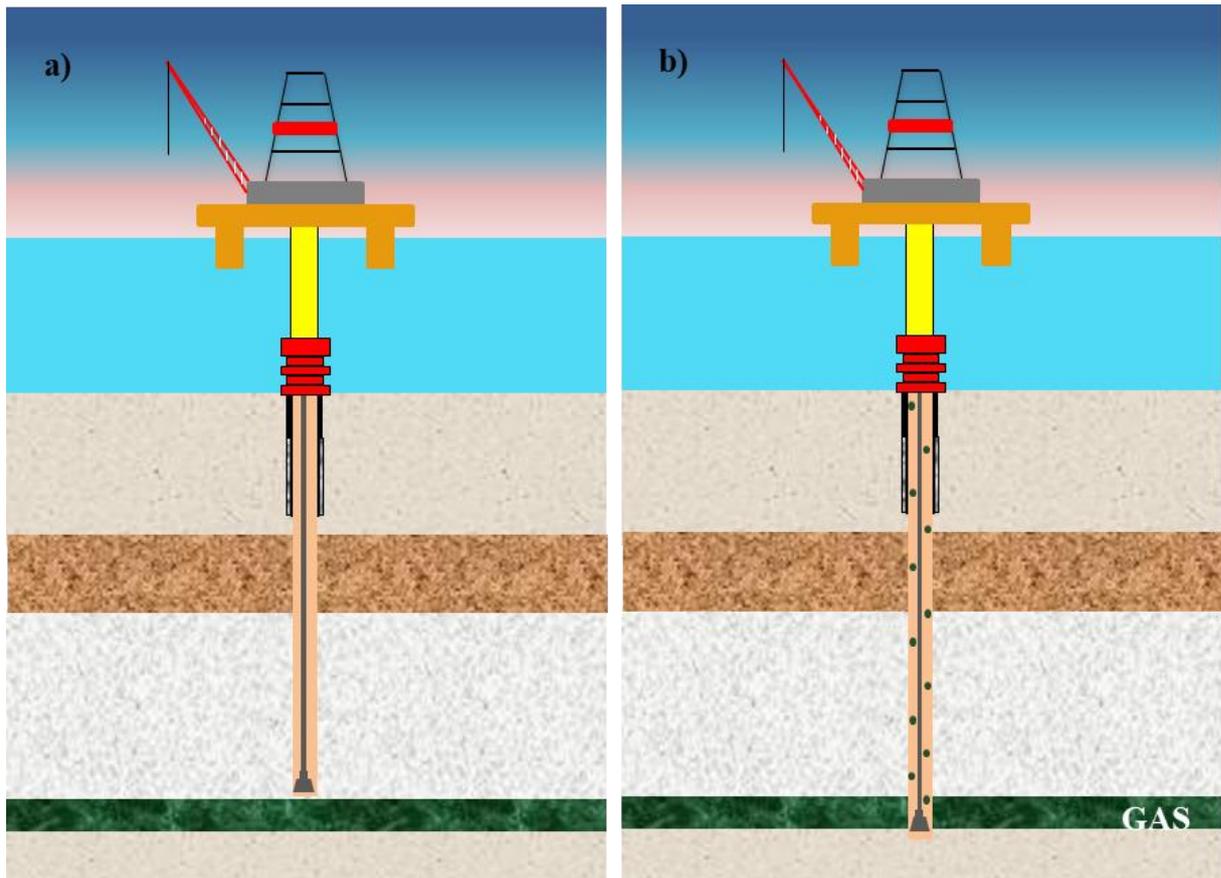


Figura 2.21: Diagrama esquemático de um poço offshore: a) perfuração de um poço de hidrocarbonetos; b) influxo de gás durante a perfuração.

Ao primeiro sinal de influxo de gás dentro do poço, iniciam-se os procedimentos de controle de poço, em que a primeira ação é o fechamento do BOP anular para impedir que o gás chegue à superfície de maneira descontrolada e a pressão do fundo do poço é mantida constante. Posteriormente, é feita a circulação do *kick* de gás através da linha de *choke* e injeção de novo fluido de perfuração adensado, para amortecimento do poço, através da linha de *kill* (Figura 2.22).

Contudo, na região do BOP, a temperatura externa de 4 °C da água do mar próximo do solo marinho e as pressões elevadas do fluido de perfuração com gás, além do fato de a circulação do *kick* ser realizada com uma vazão reduzida de circulação podem favorecer a formação de hidratos nas linhas de *kill* e *choke* (Figura 2.23a), bloqueando-as e impedindo a circulação do *kick* e, conseqüentemente, as operações posteriores para controle do poço. Outro problema que também pode ocorrer é a formação de hidratos na região do BOP (Figura 2.23b), impedindo a abertura e fechamento das suas gavetas e podendo ocasionar a prisão da coluna de perfuração (SANTOS, 2013).

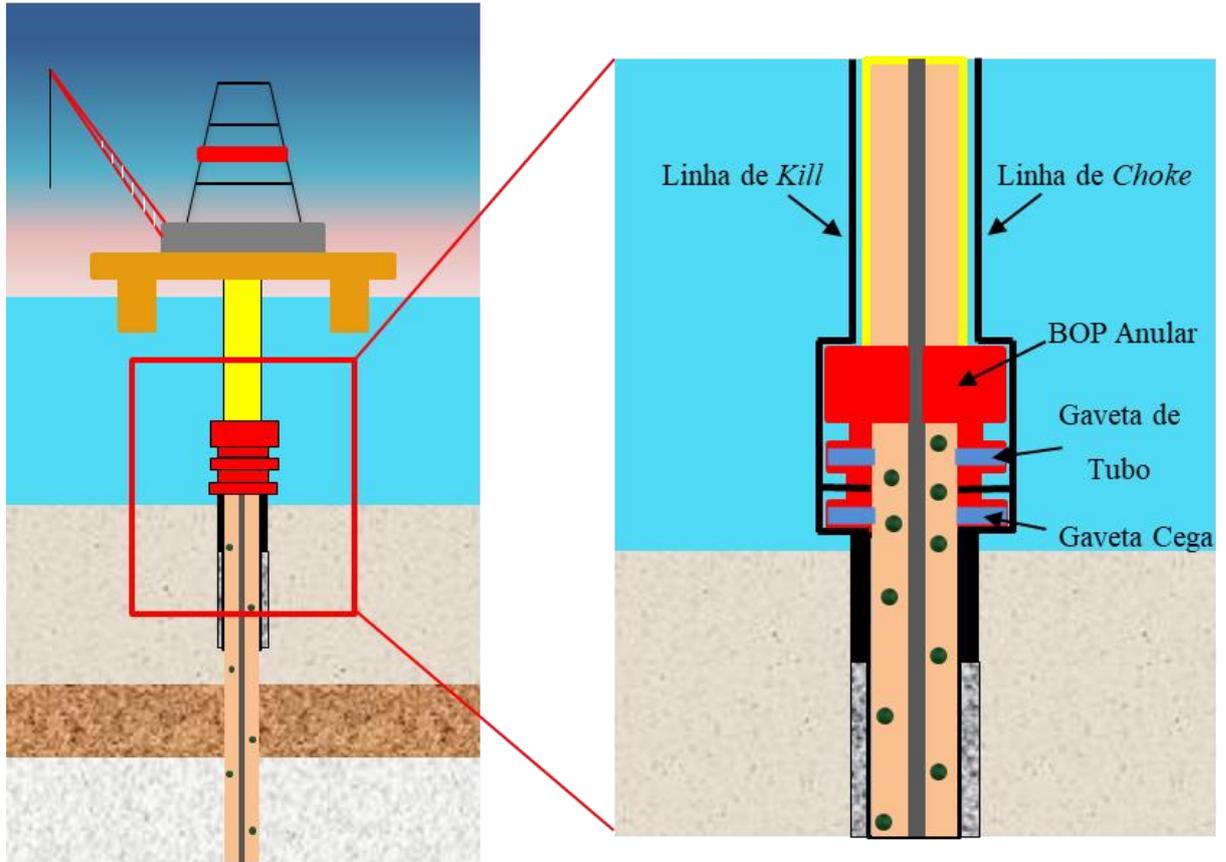


Figura 2.22: Kick de gás atingindo o BOP e partes do equipamento.

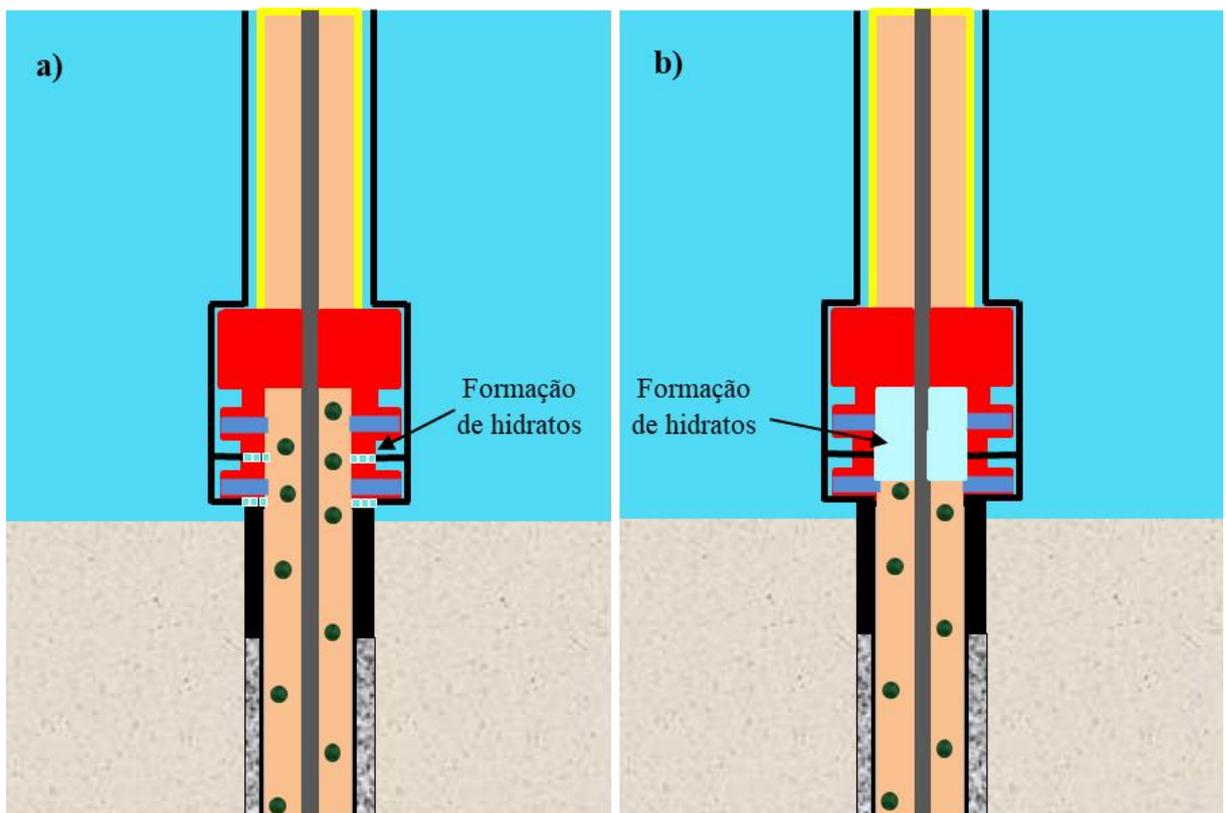


Figura 2.23: Formação de hidratos: a) nas linhas de choke e kill. b) na região do BOP.

Quando estes problemas ocorrem, há uma grande dificuldade de dissociar o hidrato já formado, sendo necessária a utilização de métodos térmicos (aquecimento do fluido de perfuração), métodos químicos (injeção de inibidores de hidratos), despressurização na superfície para liberação das linhas, ou em casos mais extremos, descida de tampão de cimento dentro do poço e recuperação do BOP para realização de manutenção na superfície, o que acarreta em enormes prejuízos financeiros para a empresa operadora do poço.

2.3.1 Formação e inibição de hidratos em fluidos de perfuração

Wooley *et al.* (1986) foram os primeiros a reconhecerem o potencial de formação de hidratos em operações de perfuração de poços marítimos de hidrocarbonetos, devido a influxo de gás da formação. Em seu estudo, foi estabelecido que as circunstâncias operacionais da perfuração em ambientes marítimos, em relação à temperatura do fundo do mar e pressão operacional que pode ser alcançada, além da circulação de *kick* de gás podem criar um potencial cenário para formação de hidratos.

Jones e Sherman (1986) documentaram dois estudos de caso de uso de fluido de perfuração com alta salinidade e polímero para evitar formação de hidratos durante perfuração de poços em 1000 m de lâmina d'água (LDA) no Golfo do México. Nestes dois casos, houve influxo de gás durante a perfuração da última fase do poço. Para o controle do poço, aumentou-se a densidade do fluido de perfuração de 11,5 lbm/gal para 14,7 lbm/gal. Além de evitar a formação de hidratos, esta formulação de fluido também promoveu uma boa limpeza de poço, altas taxas de penetração e boa estabilidade de poço.

Lai e Dzialowski (1989) apresentam em seu estudo dados de equilíbrio de hidratos em fluidos de perfuração. Foram realizados experimentos em 23 formulações de fluidos de perfuração diferentes com diversas concentrações dos seguintes aditivos: sal (NaCl), lignossulfonato, lignito, gel, cáustico, diesel, polímeros, gipsita, cal, glicerina e propilenoglicol. Os fluidos que continham lignossulfonato e lignito não inibiram a formação de hidratos, pelo contrário, aumentaram a taxa de formação. Os que continham cáustico, gel e diesel apresentaram pouco efeito de inibição. Já os polímeros diminuíram a taxa da formação, porém a diminuição da temperatura de equilíbrio de formação de hidratos é similar à observada com adição de sal para as mesmas concentrações. Os fluidos que continham sal, glicerina e propilenoglicol se mostraram os mais efetivos para diminuição da temperatura de formação de hidratos e diminuição da taxa de formação. Os autores também concluíram que os efeitos do sal, para inibição de hidratos em fluidos de perfuração base água, são similares aos do sal na

água pura, e propuseram um modelo para cálculo do conteúdo de íon cloreto necessário para inibição de hidratos.

Hale e Dewan (1990) desenvolveram uma formulação de fluido que continha sal e glicerol em sua composição, para operações de perfuração em águas profundas que inibisse a formação de hidratos, compatível com outros aditivos de lama, caso seja requerido um aumento de densidade, não-tóxico e não inflamável. Seu estudo de formação e inibição de hidratos na presença de misturas sal/glicerol/água foi realizado através de um modelo computacional baseado em dados de ponto de congelamento extraídos da literatura. As simulações mostraram que a formulação de fluido poderia ser utilizada para inibir a formação de hidratos ao circular um *kick* para pressões de 4500 psia (31,03 MPa) e temperatura de 1,7 °C.

Ouar *et al.* (1992) realizaram estudos experimentais para investigar a formação de hidratos em fluidos de perfuração base água. Eles fizeram experimentos até 1280 psia (8,83 MPa) em 17 composições diferentes de fluidos, e constataram que o uso de eletrólitos (sais) e metanol poderiam ser utilizados como inibidores da formação de hidratos. Outro ponto que chamou atenção em seu estudo, foi que a bentonita e a poliacrilamida parcialmente hidrolisada (PHPA – *Partially Hydrolyzed Polyacrylamide*), promoveram termodinamicamente a formação de hidratos.

Kotkoskie *et al.* (1992) fizeram experimentos termodinâmicos em 16 formulações de fluidos de perfuração, para entender as condições de equilíbrio para formação de hidratos nestes fluidos. Os experimentos foram realizados para pressões de até 4200 psi (28,96 MPa) em uma célula autoclave com *mixer* magnético. O gás utilizado para os experimentos continha composição típica da seção “*Green Canyon*” do Golfo do México (87,2 mol% de metano, 7,6 mol% de etano, 3,1 mol% de propano, 0,8 mol% de n-butano, 0,5 mol% de isobutano, 0,2 mol% de n-pentano, 0,2 mol% de isopentano, e 0,4 mol% de nitrogênio). Os resultados experimentais para duas formulações não formaram hidratos: CaCl₂ (cloreto de cálcio) 32,2% em água e NaCl 20% + glicerol 36,97% em água (% massa). O sal brometo de sódio (NaBr) se mostrou comparável com o NaCl para inibição da formação de hidratos. Bentonita, barita e polímeros como aditivos ao fluido de perfuração, em conjunto, promoveram a formação de hidratos. Houve também um teste de dissociação de hidratos por meio de injeção de metanol, que se mostrou eficaz.

Grigg e Lynes (1992) foram os primeiros a estudarem o fluido base óleo como inibidores de hidratos de gás. Os experimentos foram realizados em uma célula autoclave de 500 a 4500 psig de intervalo de pressão e com o gás “*Green Canyon*”. Um sistema contendo 20% (% vol.) de água e como fase contínua o óleo mineral inibiu a formação de hidratos de 5 a

10°F, já um sistema contendo 20% (% vol.) de salmoura (19,22% em massa de CaCl_2) e 80% (% vol.) contendo o mesmo óleo foi capaz de inibir mais do que 30 °F. Ressaltando que fluidos base óleo preparados com salmoura podem reduzir drasticamente o risco da formação de hidratos, por diminuírem a quantidade de água no sistema e serem capazes de deslocar a curva de equilíbrio termodinâmico para a esquerda.

Yousif e Young (1993) propuseram uma correlação para predizer o ponto de supressão de hidratos em misturas de sais e glicerol. Esta correlação é baseada em dados experimentais de equilíbrios de hidratos de um gás com composição do “*Green Canyon*”, juntamente com 27 formulações de fluidos contendo CaCl_2 , KCl (cloreto de potássio), NaCl, NaBr e glicerol, realizados em uma célula autoclave para pressões de até 6000 psi (41,37 MPa). Os resultados da correlação apresentaram um desvio médio absoluto de 1,98°F (1,1 °C) em relação aos dados experimentais.

Dewar e Kalkett (1993) descreveram em seu trabalho procedimentos para controle de perda de circulação em situação de perfuração de poços *offshore* nas Filipinas em águas profundas (1000 m). Existem formações de calcários fraturados que podem induzir a esta perda de circulação e há o risco de diminuição da pressão hidrostática do fluido, ocasionando influxo de gás que pode migrar rapidamente para dentro do poço e formar hidratos no BOP. Como plano de contingência para este problema, os autores sugeriram o uso de misturas de glicol com o fluido de perfuração na linha de *kill* e injeção de metanol para liberar qualquer bloqueio por hidrato. Também foram desenvolvidos procedimentos para lidar com esta perda de circulação severa e permitir o prosseguimento da perfuração do poço.

Edward-Berry e Thomas (1994) realizaram um estudo de desenvolvimento e aplicação de fluidos para perfuração em águas profundas que fossem reologicamente estáveis e tivessem poder de inibição de hidratos utilizando sais (NaCl e CaCl_2) e glicerol. Eles descrevem três formulações com estas características e o procedimento experimental utilizado: salmoura contendo 20-26% (% massa) de NaCl e 0-10% (% vol.) de glicerol/poliglicerol, além de outros aditivos; salmoura contendo 23% (% massa) de NaCl e 15-30% (% vol.) glicerol/poliglicerol, com outros aditivos; e salmoura contendo 20-30% (% massa) de CaCl_2 + outros aditivos.

Edmonds *et al.* (1996) desenvolveram um modelo termodinâmico utilizando como base a equação de estado de Soave Redlich-Kwong (SRK) para levar em consideração o efeito da salinidade para inibição de hidratos. Para baixas concentrações de NaCl (até 20% em massa em água) e para uma composição de água do mar, o modelo foi capaz de se ajustar aos dados experimentais de equilíbrio de hidratos de metano. Este modelo também se mostrou confiável para estimar as curvas de equilíbrio de hidratos de propano, butano, isobutano e dióxido de

carbono em soluções aquosas com baixas concentrações de NaCl. Outro objetivo alcançado pelo modelo foi conseguir combinar o efeito da salinidade com o efeito da inibição com uso de metanol, mostrando um bom ajuste para dados experimentais de misturas de solução iônica de NaCl, CaCl₂ e MgCl₂ com metanol.

No *Offshore Technology Report* (OTO 015/1997), é relatado que o aumento do interesse da exploração em lâminas d'água acima de 1000 m e temperaturas próximas de 0 °C no fundo do mar em regiões do Mar do Norte podem ser propícios para formação de hidratos em operações de perfuração de poços. Os autores do relatório realizaram uma pesquisa com 12 companhias operadoras com experiência em perfuração em águas profundas na região da plataforma continental do Reino Unido (UKCS – *United Kingdom Continental Shelf*). Das 12 companhias, apenas 6 responderam esta pesquisa e nenhuma delas havia experienciado problemas de formação de hidratos durante a perfuração dos seus poços, porém o risco que este problema poderia ocasionar sempre era considerado no planejamento da perfuração. Também são apresentados dados experimentais do efeito de inibidores de hidratos como metanol e sais. Simulações do *MultiFlash* mostraram boas representações destes dados experimentais.

Yousif *et al.* (1997) examinaram métodos para desbloquear linhas de *choke* e *kill* obstruídas por hidratos através de modelos matemáticos de balanço de energia para dissociação de hidratos. As opções analisadas foram: fita térmica radial, aquecimento do tubo e circulação de água aquecida. Foram considerados os efeitos do fluxo de calor, pressão hidrostática acima do *plug* de hidrato, espessura e qualidade do isolamento, taxa de circulação de água e temperatura de injeção de água para o processo de dissociação do hidrato. Os resultados obtidos indicaram que o uso de fita térmica pode evitar a formação de hidratos nas linhas do *choke* e *kill* ou dissociá-los, caso sejam formados e que o uso de flexitubo (CT - *coiled tubing*) com circulação de água aquecida também se mostrou efetivo, porém as linhas de *choke* e *kill* devem possuir isolamento térmico para evitar dissipação de calor para o meio externo.

Ebeltoft *et al.* (1997) realizaram experimentos para extrair dados de equilíbrio de hidratos de gás do “*Green Canyon*” (87,243% de metano e menores frações de outros hidrocarbonetos) em misturas com 25 formulações de fluidos de perfuração. Dentre os sais testados - NaCl, NaBr, HCOONa (formato de sódio), KCl, CaCl₂ e Ca(NO₃)₂ (nitrato de cálcio) - o NaCl apresentou melhores resultados como inibidor termodinâmico. Foram realizados também experimentos com glicóis, estes sendo consideravelmente menos efetivos na mesma proporção mássica do que os sais. Contudo, misturas de sais com glicóis apresentam um grande efeito de redução da temperatura de formação dos hidratos. Dentre os glicóis testados, o etilenoglicol apresentou melhores resultados comparado com o AQUA-COLTMS (poliglicol),

GEO-MEGTM D207 (metilglucósido) e HF-100NTM (resíduos de glicerol). A formulação de fluido de perfuração que apresentou os melhores resultados de inibição foi a que continha 5% de KCl + 15% de NaCl + 10% de etilenoglicol (%massa).

Halliday *et al.* (1998) apresentaram dois novos inibidores de hidratos de gás, orgânicos e solúveis em água, além de compatíveis com outros aditivos de fluidos de perfuração, o GHP#1 e o GHP#2. Estes novos inibidores foram criados para ambientes que possuem um baixo gradiente de fratura, visto que eles aumentam pouco a densidade de formulações aquosas salinas. Em seus testes experimentais, uma formulação aquosa contendo 10% (%massa) de NaCl possuía 9 lb/gal de densidade e provocava deslocamento da curva de equilíbrio de hidratos, em relação a água pura, de 14 °F. Já uma formulação aquosa contendo 10% (%massa) de NaCl + 30% (%vol.) de GHP#1 possuía 9,2 lb/gal de densidade e o deslocamento da curva em termos de temperatura era de 36 °F. Foram realizados estudos de caso para aplicações do GHP#1 em situações *offshore* da Noruega e no Golfo do México, além de definidas as formulações que poderiam ser utilizadas para inibição da formação de hidratos nestas situações.

Zamora *et al.* (2000) relataram os 10 principais problemas relacionados a fluidos de perfuração em operações de perfuração em águas profundas e ultraprofundas, com base em experiência de campo no Golfo do México, costa oeste da África, sudeste da Ásia e Brasil, sendo hidratos de gases um destes problemas. Segundo os autores, para perfuração em águas profundas são indicados sistemas de fluidos contendo 20-23% NaCl/polímero. Em águas ultraprofundas, além de sais, é necessário o uso de glicóis, porém seus altos custos e altas concentrações deixam alguns operadores relutantes quanto ao uso destes. Alguns outros testes indicaram também o uso de fluidos de base óleo e base sintética com 30% (%massa) de CaCl₂ para inibição da formação de hidratos.

Østergaard *et al.* (2000) elaboraram um modelo termodinâmico, denominado “Heriot-Watt university hydrate model” (HWHYD), que utiliza a equação de estado de Valderrama com a modificação de Patel e Teja (VPT) e regra de mistura de dependência sem-densidade. Este modelo se mostrou capaz de prever a curva de equilíbrio de hidratos na presença de sais (NaCl, KCl, CaCl₂, NaBr, HCOONa) e inibidores químicos (metanol, etanol, glicóis e glicerol), apresentando uma boa concordância com resultados experimentais. Assim, o modelo foi capaz de ser utilizado com uma certa confiabilidade em operações de águas profundas com fluidos de perfuração, além de se mostrar superior a algumas correlações utilizadas em outros trabalhos.

Botrel (2001) comentou que a inibição de hidratos através de adição de produtos químicos em fluidos de perfuração não pode ser considerada a única solução prática contra a formação de hidratos, pois este problema pode modificar as características do fluido, levando a

sedimentação de adensantes, bloqueio do espaço anular do poço e prisão da coluna de perfuração, além de outros problemas já discutidos por outros autores, como bloqueio de linhas de *choke* e *kill* e impedimento da atuação do BOP. O autor também alertou para o risco de formação de hidratos dentro do sistema de controle hidráulico do BOP, visto que há uso de nitrogênio pressurizado nos acumuladores hidráulicos. Para evitar a formação de hidratos durante o controle do poço, foi sugerido o uso de um novo método com o objetivo de diminuir a perda de carga por fricção na linha do *choke*, ao misturar, no nível do BOP, a lama com um fluido de menor densidade e propriedades reológicas com Vazão Adicional (AFR – *Additional Flow Rate*). Como medida de remediação após a formação do hidrato, recomendou-se o uso de remoção mecânica através de jateamento ou perfuração.

Fossil e Sangesland (2004) descreveram em seu trabalho um novo conceito de *riser* de perfuração e método de perfuração para lidar com alguns problemas relacionados a *kicks* de gás e formação de hidratos na cabeça do poço. Este método foi denominado *Controlled Mud-Cap* (CMC) e é um aperfeiçoamento do sistema MPD (*Managed Pressure Drilling*). No CMC, o sistema do BOP é dividido em duas regiões: no fundo do mar se encontram as gavetas cisalhantes e de tubo, para desconexão e reconexão do *riser* com segurança; na superfície se encontram o dispositivo de controle de rotação (RCD – *Rotating Control Device*) e o BOP anular. A uma determinada altura entre a superfície e o fundo do mar, é instalada uma linha separada de retorno para controle do nível de fluido de perfuração dentro do *riser*, juntamente com uma bomba submersa. Com este sistema, é possível controlar a pressão do anular no poço em tempo real através da admissão ou sucção de fluidos pela bomba. Este sistema reduz drasticamente o risco de formação de hidratos no BOP do fundo do mar por conta do controle de pressão na cabeça do poço, sendo esta menor do que em situações de perfuração convencional ou perfuração com MPD.

Babstista *et al.* (2006) realizaram uma análise termodinâmica da formação de hidratos em atividades de perfuração. O modelo formulado foi testado para resultados experimentais de soluções aquosas contendo: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio (CaCl₂), metanol e etilenoglicol, na presença de metano. Os resultados simulados pelo modelo apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais. Além disso, o poder de inibição se mostrou mais eficiente para o caso da adição de NaCl.

Kim *et al.* (2007) elaboraram uma revisão da literatura acerca dos principais estudos de hidratos em operações de perfuração de poços. Em seu trabalho são elencados os principais aparatos experimentais para estudo da formação de hidrato em fluidos de perfuração: célula PVT (Pressão – Volume – Temperatura) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Para

inibição de hidratos, foi discutido que são utilizadas grandes quantidades de metanol e glicol, em adição com sais, como cloreto de sódio e cloreto de cálcio, que podem causar dificuldades operacionais em termos de ajuste de densidade, corrosão e toxicidade. Se ressaltou a escassez de dados experimentais de equilíbrio de hidratos em misturas de gases, visto que a maioria dos experimentos continham apenas gás metano em suas formulações, e que alguns dados experimentais, mesmo com somente metano, não são mutualmente consistentes.

Wang *et al.* (2008) realizaram simulações com o objetivo de prever a formação de hidratos de gás durante a perfuração de poços em águas profundas. Foram consideradas as equações de escoamento multifásico, efeitos térmicos de transferência de calor no anular e coluna de perfuração (*drill pipe*) e as equações termodinâmicas de formação de hidratos. Os resultados mostraram que a região de formação de hidrato diminui à medida que se aumenta a taxa de circulação e a quantidade de inibidores, como etanol e NaCl, no fluido de perfuração, ao se diminuir o tempo de inatividade de sonda (em 60 minutos de sonda parada, o perfil de temperatura do anular do poço é igual ao perfil de temperatura ambiente) e ao aumentar o diâmetro da linha de *choke*.

Wang e Sun (2009) simularam o comportamento do escoamento de um fluido de perfuração contendo *kick* de gás e o efeito da transição da fase de hidrato neste fluido durante perfuração de poços em águas profundas. Foram analisadas 5 situações: a região da formação do hidrato, a fração de gás no anular, o ganho nos tanques de lama (*pit gain*), a pressão de fundo de poço (BHP – *Bottom Hole Pressure*) e a pressão de fechamento do revestimento (SICP – *Shut In Casing Pressure*). As simulações mostraram que a região de formação do hidrato diminuiu com o aumento da circulação do fluido de perfuração e que é possível que a formação do hidrato não ocorra no fundo do mar, prevenindo o bloqueio das linhas do BOP. A formação de hidrato no anular do poço provocou um decréscimo na fração de volume de gás, o que pode atrasar a detecção do *kick*, já que há um decréscimo de *pit gain*, e aumentar o risco de bloqueio das linhas. A BHP não foi seriamente afetada pela formação de hidrato, e em relação a SICP, a diferença entre as simulações com e sem formação de hidrato apresentaram resultados próximos, porém os autores recomendaram levar em consideração esta formação de hidrato, caso seja necessário determinar a extensão do *kick* de gás de acordo com a SICP.

Ning *et al.* (2010) realizaram experimentos em condições de 4°C e 20 MPa (similar ao encontrado em LDA de 2000 m no Mar do Sul da China) com fluidos base óleo para estudar formação de hidratos de gás metano, a aglomeração desses hidratos e efeitos de inibição. Os resultados mostraram que aumentar o corte de água no fluido pode aumentar a quantidade de hidrato formado e gerar comportamentos de aglomeração. Para 10% de corte de água no fluido,

existiam pequenas partículas de hidratos e estas estavam separadas, já quando o corte de água aumentou para 30%, mais hidrato se formou e se aglomerou. Esta formação se provou mais fácil e rápida do que em fluidos base água, porque a emulsão de água em óleo provoca mais interfaces de água/gás e locais de nucleação, devido à solubilidade do gás no óleo. Foram realizados testes utilizando MEG no fluido base óleo, em concentrações de 35% e 40% (% massa), que ajudou a diminuir a quantidade de hidrato formado e agiu como antiaglomerante.

Robberstad (2012) avaliou o uso de um tipo de inibidor cinético e sua sinergia com surfactantes e antiaglomerantes para inibição de hidratos em fluido de perfuração base água. A autora justificou que uso de inibidores termodinâmicos, como MEG ou KCl, podem causar alguns problemas operacionais, visto que o MEG reage com formações ricas em argila e tem efeitos dispersivos nessas formações, podendo causar encrramento da broca, além de ser tóxico ao meio ambiente. Já altos conteúdos de sais em fluidos de perfuração aumentam sua densidade, o que pode ser inviável para perfuração de poços em águas ultraprofundas, nos quais a janela operacional é estreita. Os ensaios experimentais foram realizados em um reômetro de alta pressão e foram feitas misturas de um fluido de perfuração base água com um inibidor cinético polimérico solúvel em água (Luvicap 55w), com um gás de composição do *Green Canyon*. Foram feitas combinações com diferentes concentrações deste inibidor com surfactantes e também com antiaglomerantes para testar os efeitos sinérgicos entre estes compostos. O surfactante que promoveu uma maior inibição juntamente com o Luvicap 55w foi o Arquad 12-30 com concentrações de 6000ppm/ 6000ppm.

Zhao *et al.* (2014) fizeram uma análise de risco de ocorrência de hidratos durante a perfuração e a completação do poço QDN-X, um poço exploratório de gás em LDA de 1455 m e temperatura no fundo do mar entre 3 e 4 °C. Análises do gás de um poço distante 33 km do estudado neste caso, mostraram que frações de CH₄ estavam em 91,1% e que poderia haver conteúdo de CO₂ entre 0,30-0,76%. Os testes realizados utilizaram como inibidores NaCl e MEG, e foram recomendadas as concentrações de 17% NaCl + 2% MEG durante a perfuração e 20% NaCl + 10,71-18% MEG durante as paradas de circulação do fluido de perfuração. Experimentos laboratoriais indicaram que estas concentrações poderiam atingir os requisitos operacionais durante as atividades necessárias. A aplicação em campo também mostrou que nenhum bloqueio por hidratos ocorreu durante a perfuração deste poço.

Zhao *et al.* (2015) realizaram experimentos de formação de hidratos em fluidos de perfuração para condições dinâmicas de uma LDA de 3000 m (30MPa / 2-4 °C), utilizando uma célula autoclave de alta pressão equipada com *mixer*, na presença de inibidores cinéticos. Esta célula foi preenchida com um fluido contendo 40 g/L de bentonita e um gás natural com

composição molar de 80,42% de CH₄, 10,35% de C₂H₆, 4,98% de C₃H₈, 1,82% de CO₂, 1,59% de i-C₄H₁₀, 0,73% de n-C₄H₁₀ e 0,11% de N₂. Foram testados os inibidores PVCap (polivinil caprolactama), PVPC (vinilpirrolidona/vinil caprolactama) e o VVA (vinilpirrolidona/vinil caprolactama/AMPS – *acrylamido-methyl-propane sulfonate polymer*). Foram identificados o tempo de indução, o período de crescimento do hidrato e o período de formação catastrófica, utilizando dois gráficos elaborados durante os experimentos, um de pressão *versus* temperatura, e o outro de pressão e temperatura *versus* tempo. Os resultados obtidos mostraram que estes KHIs tem uma maior eficiência em prevenir o crescimento do hidrato do que a nucleação. Aumentar a concentração dos inibidores, atrasa a formação catastrófica do hidrato. O VVA se mostrou o melhor KHI dentre os testados e as propriedades reológicas do fluido com os polímeros permaneceram estáveis sob uso do *mixer*.

Kakitani *et al.* (2017) realizaram experimentos para obtenção de equilíbrio de hidratos utilizando uma célula de alta pressão e método isocórico, com água pura, com e sem NaCl, um fluido de perfuração base água e metano puro. Os dados experimentais obtidos também foram comparados com um modelo termodinâmico desenvolvido pelos autores. Os resultados experimentais indicaram que o fluido de perfuração apresentou apenas os efeitos de inibição do NaCl, visto que os resultados experimentais foram próximos ao da água com NaCl, mostrando que os outros componentes presentes no fluido de perfuração têm pouca ou nenhuma influência na curva de equilíbrio de hidratos. Os únicos fatores que influenciam neste equilíbrio são a água, a composição do gás e os inibidores termodinâmicos presentes.

Bakhtyari *et al.* (2018) realizaram experimentos com o objetivo de determinar condições de formação de hidratos de gás, em uma mistura contendo 26% de CH₄, 47% de CO₂ e 27% de N₂ (% molar), em fluidos de perfuração base água, através da utilização de diferentes inibidores (NaCl, metanol e MEG), e assim obter a supressão de temperatura provocada por estes componentes. Os resultados obtidos mostraram que uma mistura de 10% de NaCl + 10% de metanol (% massa) provocou 11,7 K de redução na temperatura de formação do hidrato e 5,5 h de aumento no tempo de indução em condições estáticas. Já 10% de NaCl + 10% de MEG (% massa) reduziu a temperatura de formação em 9,4 K e o tempo de indução aumentou em 4 h, também em condições estáticas. Em condições dinâmicas, os efeitos foram similares.

Kakitani *et al.* (2020) examinaram a dinâmica do comportamento de hidratos em operações transientes, envolvendo parada e reinício de atividades. Visto que, o tempo que o fluido fica estático, associado com a perda de calor que ele sofre para o ambiente, durante períodos de paradas podem elevar o risco de bloqueio por hidratos. Os experimentos foram realizados em uma célula de alta pressão acoplada com um reômetro, e em uma *rocking cell*.

Testes foram feitos para fluidos bifásicos (água e gás) e trifásicos (água, óleo e gás). Os resultados mostraram que a formação e crescimento dos hidratos pode ocorrer rapidamente após o reinício. Para baixo corte de água, a velocidade de agitação pode promover a separação dos hidratos, tornando-o escoável. Aumentar a agitação do aparato, promoveu menores partículas de hidratos e maior conversão de água.

He *et al.* (2021) investigaram a formação de hidratos de metano em um fluido de perfuração e o efeito do inibidor cinético PVP-K90 na formação do hidrato, densidade, e propriedades reológicas deste fluido. As condições de temperatura medidas foram 275,15K e 277,15K com pressões iniciais de 6, 8 e 10 MPa. A adição do KHI mostrou um efeito positivo no prolongamento do tempo de nucleação e redução do consumo de metano no crescimento do hidrato. O tempo de indução médio da formação do hidrato a 277,15K com a adição de 1% (%massa) do PVP-K90 no fluido foi ao menos 3 vezes maior do que sem a adição do KHI. Porém a adição do KHI ainda não inibe completamente formação do hidrato e possui fraco desempenho em algumas situações, não sendo recomendado seu uso como inibidor de hidratos sozinho.

Observa-se que os fluidos de perfuração não aquosos, ou seja, de base sintética olefínicos não foram testados nem em caráter experimental nem observados em campo. Assim como também os fluidos de perfuração que utilizam a glicerina ou glicerol em razões volumétricas elevadas, constituindo a base do fluido de perfuração. Essa é a proposta do presente trabalho.

2.3.2 Casos reais de formação de hidratos durante perfuração de poços de hidrocarbonetos

- *Formation of Hydrates During Deepwater Drilling Operations* (Barker e Gomez, 1989)

Barker e Gomez (1989) descreveram em seu trabalho dois casos de formação de hidratos em equipamentos submarinos durante operações de perfuração de poços, que levaram a atrasos no programa de perfuração; aumento no custo final do poço, em relação ao planejado; e requisitaram procedimentos especiais para remediação do problema causado.

O primeiro caso tratava-se de um poço *offshore*, com 350 m de lâmina d'água e temperatura no solo marinho de 7 °C, localizado na costa oeste dos EUA. Após a descida do revestimento de produção de 7" e corte do cimento da sapata deste revestimento, foram detectados indícios de gás no fluido de perfuração. O BOP foi então fechado, e a pressão no revestimento medida foi de 1300 psi. Um perfil indicou que o influxo ocorria de um arenito

localizado a 2362 m e que o gás estava canalizando através do anular que continha cimento entre os revestimentos de 7" e 9⁵/₈". Além disso, o suspensor do *packoff* (*hanger packoff*) da cabeça do poço estava vazando, mesmo tendo sido testado antes, permitindo que o gás que migrava pelo anular dos revestimentos vazasse para a lama na cabeça do poço. Este vazamento foi causado por um mal posicionamento do componente, provavelmente por conta de detritos na cabeça do poço.

O acesso ao BOP foi interrompido, devido à formação de hidratos em sua região. Também houve tentativas de bombeio de fluido com pressões de até 3000 psi no anular do revestimento que estava vazando, mas não impediram este vazamento. Para parar o influxo de gás, foi necessário canhonear o revestimento acima do local do arenito com sobrepressão e bombear uma lama mais pesada para a formação, com densidade de 14,2 lb/gal e com pressão na superfície de 3100 psi. Depois que operação de *kill* foi concluída, 7 dias após a primeira detecção de gás, ambas linhas de *choke* e *kill* estavam bloqueadas por conta de formação de hidratos. Aplicação de pressão para desbloquear estas linhas não deu certo, então foi necessário descer tampão de cimento no poço e recuperar o BOP do fundo do mar para a superfície para liberar os hidratos formados e gás que estava trapeado nas linhas de *choke* e *kill*.

O segundo caso referia-se a uma ocorrência de hidratos durante a perfuração de um poço no Golfo do México localizado em uma lâmina d'água de 945 m e com temperatura de fundo do mar de 4 °C. Foi detectado um influxo após a perfuração de 2340 m, através de uma checagem de fluxo e o poço foi fechado para leitura das pressões do poço. Após algumas horas de tentativa de controle de poço por meio de bombeio de colchões de fluido para perda de circulação, as linhas do *choke* e de *kill* se encontraram bloqueadas. Houve a decisão de se fechar a gaveta do BOP da base, por conta da perda do controle do poço e foi necessário cimentar a coluna de perfuração no poço aberto.

Foram realizadas tentativas de desbloquear as linhas de *choke* e *kill* por meio de aplicação de pressão na superfície, porém não obtiveram sucesso. Perfilagens utilizando decaimento neutrônico e densidade desfocada indicaram que havia gás no anular entre a coluna de perfuração e o revestimento de 13³/₈", abaixo do BOP, e também no anular entre a coluna de perfuração e o *riser*, acima do BOP. Estes perfis também indicaram gás no anular entre os revestimentos de 13³/₈" e 20". Embora estes perfis detectem gás livre no poço, eles não diferenciam entre hidratos e lama.

Para garantir o isolamento entre o poço aberto e revestido, foi necessário canhonear a coluna de perfuração acima da sapata do *liner* de 11³/₄" e fazer uma compressão (*squeeze*) de

cimento. Após este isolamento de segurança, foi circulado fluido a uma temperatura de 43 °C no anular da coluna de perfuração/*riser*. Grandes quantidades de gás foram observadas na superfície, com características de hidratos dissociados. Porém, mesmo com esta operação, a linha de *choke* e a linha de *kill* permaneceram bloqueadas e além disto, as gavetas do BOP não puderam fechar e abrir completamente, provavelmente devido à formação de hidratos na região destas.

De forma a remover o gás do anular entre a coluna de perfuração e o revestimento de 13³/₈"", foi realizado um canhoneio na coluna a 122 m, aproximadamente, acima do contato gás/líquido do anular. Também foi utilizada um flexitubo (*coiled tubing*) para circular fluido aquecido e remover o gás da coluna/anular. Outros três canhoneios acima do primeiro foram realizados para remover todo o gás do anular do poço.

De maneira a garantir a segurança do poço, para recuperação do BOP do fundo do mar, foi descido um tampão de cimento, a uma profundidade de 1524 m, no revestimento de 13³/₈". Durante a retirada do *riser* e do preventor, hidratos foram recuperados das linhas do *choke* e *kill*. Também foram realizados testes de abertura e fechamento de gavetas do BOP na superfície, que indicaram que estes problemas que ocorreram quando o equipamento de segurança estava no fundo do mar não foram ocasionados por falhas mecânicas, evidenciando ainda mais a tese de que havia hidratos formados em sua região e ao chegar à superfície tinham sido dissociados em função das condições de pressão e temperatura.

Após o retorno do BOP para o fundo do mar, o gás que estava trapeado entre os anulares dos revestimentos de 20" e 13³/₈" foram removidos circulando fluido de perfuração aquecido.

Nestes dois casos relatados pelos autores, a formação de hidratos de gás natural nas operações de controle de poço gerou as seguintes consequências:

- ✓ Bloqueio nas linhas de *choke* e *kill*, impedindo o uso delas na circulação do poço;
- ✓ Formação de hidrato na região do BOP, impedindo o monitoramento de pressão abaixo do BOP e o fechamento e abertura das suas gavetas;
- ✓ Formação de hidrato no anular entre a coluna de perfuração e o *riser*/BOP/revestimento, que dificultou o movimento da coluna.

Para evitar a formação de hidratos em eventos de perfuração, os autores sugeriram o uso de fluidos a base de água com alta salinidade e polímeros, com concentração de íons cloreto de 150.000 mg/L. Também são sugeridos estudos com uso de inibidores como metanol, etilenoglicol ou de fluidos base óleo.

- *Gas-Influx Events in a Deep Water Exploratory Well: A Field Case History* (Lage *et al.*, 2002)

Lage *et al.* (2002) relataram em seu trabalho eventos de um influxo severo de gás que ocorreu durante a perfuração do poço ESS-107, no bloco BES-2, sul do campo de Peroá, na Bacia do Espírito Santo, Brasil, em março de 2001. Este era um poço exploratório *offshore* com 1286 metros de lâmina d'água (LDA).

A perfuração deste poço ocorreu sem nenhum problema até o fim da fase 12¼". O revestimento de 9⅝" foi assentado a 3804 m e feito um teste de integridade de formação com resultado de 13,8 lbm/gal. A perfuração da fase 8½" se iniciou com um fluido de perfuração de base aquosa com 11 lbm/gal. Na profundidade de 4719 m, já com um fluido de 11,3 lbm/gal, foi notado um aumento repentino de 10 bbl nos tanques de lama e uma queda de pressão de bombeio de 250 psi, indicando um *kick*. O poço foi fechado e se iniciou o controle de poço através do método do sondador.

No segundo dia após o primeiro influxo no poço, o peso da lama foi aumentado para 12,5 lbm/gal para circulação deste. Após algumas horas de circulação, já no terceiro dia, após um fechamento do poço e monitoramento do comportamento deste, no qual a SIDPP foi de 230 psi e SICP de 250 psi, notou-se que a linha de *kill* estava bloqueada por causa de formação de hidrato em seu interior. Tentou-se desbloqueá-la por meio de um aumento de pressão de 3000 psi na linha, porém sem sucesso. A circulação precisou ser feita por meio da linha de *choke*. Após algumas horas, foi possível desbloquear a linha de *kill*, aumentando a pressão da linha para 8500 psi em estágios de 1000 psi.

No quarto dia, o peso da lama foi aumentado para 13,2 lbm/gal e foi feita a circulação deste fluido para dentro do poço. Após algumas horas de monitoramento, não foi detectado mais nenhum influxo vindo do poço. No quinto dia, o BOP foi aberto e feito um novo teste de integridade de formação, tendo como resultado 14,3 lbm/gal. Neste mesmo dia, a perfuração continuou de 4719 m para 4736 m, e o retorno da lama apresentava frações de gás associadas com conexões realizadas. No sexto dia, o poço avançou mais 40 m (de 4736 m para 4776 m), ainda com lama cortada por gás de conexão. No sétimo dia, o poço avançou mais 50 m (de 4776 m para 4826 m) e as frações de gás chegaram a 30%, então resolveu-se fechar o poço novamente, pois isto era indicativo de um segundo influxo vindo de um reservatório de arenito com sobrepressão.

Durante os cinco dias seguintes, foram realizadas algumas medidas para combater este segundo influxo, porém sem sucesso. Ao final do décimo segundo dia, notou-se que a linha de *kill* estava novamente bloqueada por hidratos, registrando uma SICP inicialmente de 400 psi, que diminuiu para 220 psi. Foram realizadas tentativas de aumento de pressão de até 9000 psi na linha para desbloqueio, porém foram sem sucesso. No décimo terceiro dia, a linha de *choke* também ficou bloqueada por hidratos (SICP = 200 psi) e mesmo com o aumento da pressão na linha para 9000 psi, não foi possível desbloqueá-la.

Pelo fato de não ser possível mais circular fluido no poço devido ao bloqueio por hidratos em ambas, *choke* e *kill*, foi planejado um abandono temporário do poço por meio de descida de tampão de cimento. Após esta operação, o BOP foi retirado do fundo do mar e feita uma manutenção. As linhas foram desbloqueadas, porém não se encontrou nenhum tipo de plugue de hidrato, o que se pressupõe que a causa da obstrução eram realmente hidratos que foram dissociados após a retirada do BOP do fundo do mar para a superfície.

Os autores do trabalho recomendaram que se houvesse alguma chance de ter influxo de gás durante a perfuração de poços em LDA profundas, fluidos base água não devem ser utilizados para evitar a formação de hidratos. Segundo eles, o uso de fluidos de base sintética seriam os mais indicados para estes casos, ou fluidos base água com inibidores de hidratos.

A perfuração do poço estava prevista para finalizar em 70 dias durante a fase de planejamento. Devido aos problemas que surgiram, ela só foi finalizada em aproximadamente 155 dias, contabilizando 85 dias de atraso. A Figura 2.24 mostra a curva de avanço da perfuração real e a curva planejada.

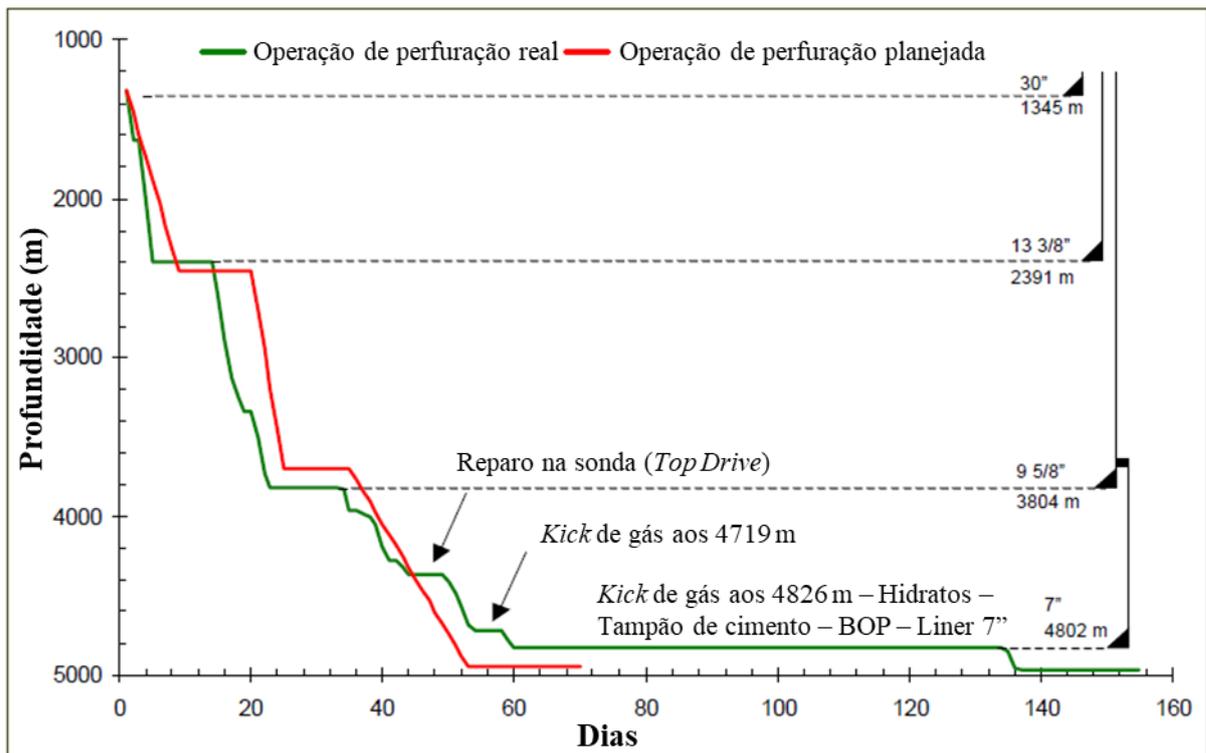


Figura 2.24: Curva de avanço da perfuração.
 Fonte: Adaptado de Lage *et al.* (2002).

No Anexo A se encontra um trabalho publicado em evento científico, no qual foram feitas as análises dos casos mostrados nesta seção, com o intuito de prevenção de hidratos, a partir de modelagem e simulação, utilizando a equação de estado CPA, com auxílio de um *software* de comportamento de fases (*Multiflash*), que será apresentado no Capítulo 3.

2.4 Formação de hidratos em operações de teste de formação de poços de hidrocarbonetos

Outras operações que podem ser executadas em um poço de petróleo durante ou após a sua perfuração são: a perfilagem, que é a medição de propriedades geomecânicas e permoporosas das formações e do poço em si; a completação, que é a preparação do poço para que a produção de óleo e gás seja de fato iniciada; o teste de formação, que visa o monitoramento das pressões das formações, tipos e volumes de fluidos a serem produzidos; e intervenções, que são operações que visam a manutenção preventiva ou corretiva do poço (THOMAS, 2001). Esta seção se propõe a relatar ocorrências de hidratos nessas operações, além de apresentar o que a literatura relata nesse contexto.

Durante a exploração de poços de hidrocarbonetos é necessário realizar a avaliação das formações, com o objetivo de se estimar o potencial produtivo de uma jazida petrolífera, através do teste de poço. Um tipo de teste de poço comumente utilizado é o teste de formação (*Drill Stem Test - DST*) que é realizado mediante a descida de uma coluna especial dentro do poço. Esta coluna equivale a uma completação temporária do poço e permite a produção controlada de fluidos do reservatório em curtos períodos (MARQUES *et al.*, 201-).

O DST requer a utilização de um arranjo de obturadores (*packers*), para isolamento da zona de interesse, válvulas e registradores de pressão. O resultado deste teste fornece um indicativo do conteúdo da formação, produtividade da zona, propriedades de permeabilidade e pressão do reservatório, além do dano da formação, depleção existente, limites do reservatório, heterogeneidades do meio poroso e existência de falhas (CHAUDHRY, 2004).

Durante a produção de fluidos da formação, pode haver algum conteúdo de gás e água misturados com o óleo do reservatório, provenientes do reservatório, que podem levar à formação de hidratos dentro da coluna de teste de formação (Figura 2.25), na região do *riser* acima do BOP submarino, que é a região mais suscetível para formação de hidratos, devido à baixa temperatura da água do mar. Como forma de prevenção, pode ser utilizado isolamento térmico das *flowlines* e *risers*, além da cabeça do poço; injeção de inibidores termodinâmicos, como o metanol; se houver um sistema com duas linhas, circulação de óleo aquecido através das *flowlines* e *risers*; e capacidade de despressurização e deslocamento (Cochran, 2003).

Outra situação na qual pode ocorrer a formação de hidratos durante estas operações, é quando é necessário o uso de flexitubo (*coiled tubing - CT*), como uma tentativa de “lavar” o hidrato formado dentro da coluna de teste, através da injeção de inibidores químicos de hidratos, e este acaba ficando preso devido à formação de um novo hidrato em outra posição (Figura 2.26), necessitando de operações especiais para dissociação deste novo hidrato formado. Normalmente o método mais comum para remoção do hidrato neste caso, é a despressurização do espaço anular (FREITAS *et al.*, 2005; ARRIETA *et al.* 2011).

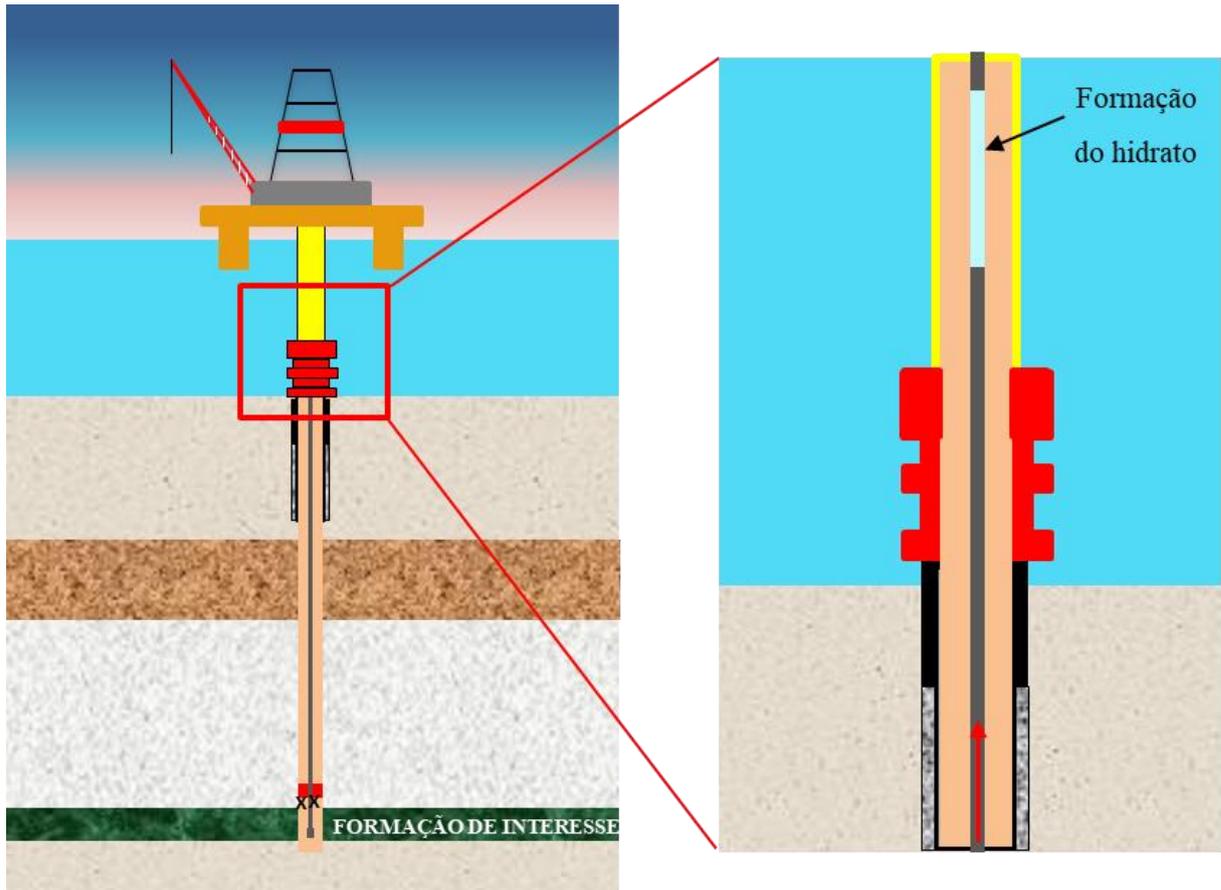


Figura 2.25: Formação de hidratos na coluna de teste de formação.

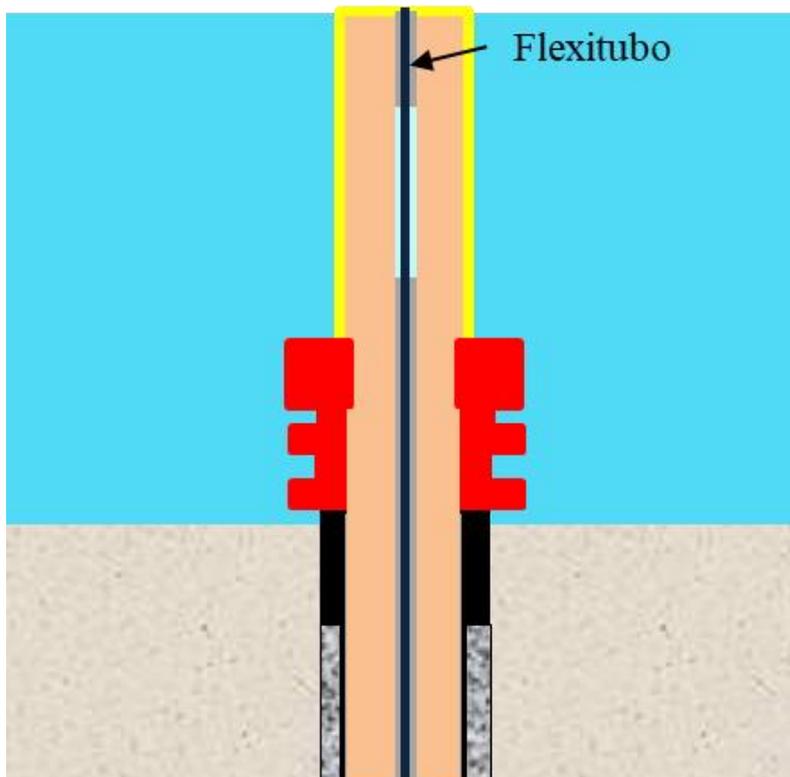


Figura 2.26: Formação de hidratos entre flexitubo e coluna de teste de formação.

A seguir são relatados, de forma resumida, casos de formação de hidratos durante, principalmente, as operações de teste de formação em poços de petróleo que ocorreram, normalmente, durante e após a completção dos poços. Para mais detalhes acerca destes casos, encontra-se no Apêndice A um material suplementar contendo mais informações sobre as causas e resoluções dos problemas ocasionados.

Peavy e Cayias (1994) exibiram as etapas do projeto para a completção de três poços de gás em águas profundas de até 640 m no Golfo do México. A temperatura no fundo do mar variava entre 7 °C e 13 °C. Mesmo com o projeto sendo implementado, houve falha em uma bomba de injeção de inibidores em um dos poços, o que ocasionou a formação de hidrato na cabeça do poço.

Davalath e Barker (1995) relataram um bloqueio de hidrato formado dentro de uma coluna de teste de formação em um poço a 181 m de LDA, localizado em uma área *offshore* da América do Sul, com uma temperatura do fundo do mar de 7 °C. Durante a retirada dos transdutores de pressão de fundo de poço através de arame, houve um bloqueio devido à formação de hidratos. Na tentativa de puxar o arame, o cabo se rompeu. Uma coluna de pescaria foi montada para recuperar as ferramentas do arame, também ficando presa devido a outros hidratos formados acima do BOP submarino.

Reyna e Stewart (2001) descreveram um caso de formação de tampão de hidrato de 244 m de comprimento dentro de uma coluna de teste de poço, usada para canhoneá-lo, na região do fundo do mar, quando a temperatura era de -0,2 °C. O poço estava localizado em águas profundas (838 m) na Margem Atlântica do Reino Unido, Oeste das Ilhas Shetland.

Barros Filho *et al.* (2004) enfrentaram uma situação de hidrato durante uma avaliação de formação de poço, na bacia *offshore* de Sergipe-Alagoas, em LDA de 1164 m. Após o término do teste, quando o cabo elétrico de perfilagem estava sendo puxado do poço, ele ficou preso próximo à ANM, devido ao hidrato. Verificou-se que a circulação reversa também foi impedida e que a retirada da coluna de teste de formação em condições de segurança operacional não pôde ser realizada.

Freitas *et al.* (2005) tiveram problemas com hidratos durante um teste de formação realizado a 1402 m de profundidade na bacia do Espírito Santo. Durante o teste de formação, após 11 h de pré-fluxo, percebeu-se que a pressão estava se estabilizando e que a vazão estava diminuindo, indicando formação de hidrato. Para evitar esse problema, eles optaram por operar um flexitubo para injeção de inibidor de hidrato em alta vazão. O flexitubo foi descido até uma certa profundidade, mas durante sua retirada ficou preso devido a uma grande aglomeração de cristais, impedindo sua recuperação.

Arrieta *et al.* (2011) relataram um caso durante uma operação de teste de poço de gás localizada no México, a 1735 m de LDA e temperatura de aproximadamente 4,2 °C no solo marinho. Uma coluna de teste de formação foi montada com *packer* e com canhoneio convencional com coluna (TCP – *Tubing Conveyed Perforating*). A coluna foi inserida no poço e, após o assentamento do packer, um flexitubo de injeção também foi montado. O poço foi canhoneado sem nenhum problema e o flexitubo foi descido no poço para colocar o poço em surgência, através de injeção de nitrogênio. Após algum tempo, diesel também foi bombeado através da coluna, como um colchão. Ao tentar retirar o flexitubo do poço, ele estava preso devido a um massivo plugue de hidrato acima do solo marinho, no anular entre a coluna de teste e o flexitubo.

Assis *et al.* (2013) apresentaram outro caso de bloqueio dentro de uma coluna durante teste de formação do poço. Este caso ocorreu na Bacia de Campos, a 2788 m de lâmina d'água. Durante o teste, foram observadas queda de pressão e vazão na cabeça do poço, indicando um evento de bloqueio. Esse tampão formou-se na região do *riser*, entre a superfície e a cabeça do poço e tinha 83 m de comprimento.

Hamid (2013) enfrentou um problema com hidratos no Canadá, ao realizar uma operação de intervenção com flexitubo em um poço produtor de gás, com alto corte de água. Após o canhoneio de dois intervalos, isolados por um *bridge plug* (BP) recuperável, foi feita uma operação para retirar este BP, e mesclar a produção de ambos os intervalos. Os hidratos prenderam o flexitubo quando ele foi retirado do poço.

3 MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Neste capítulo é dada uma breve introdução sobre o *software MultiflashTM*, seus modelos termodinâmicos de hidratos e principais equações de estado utilizadas. Casos de comparação dos resultados numéricos da modelagem, com dados experimentais publicados, para equilíbrio de hidratos de gases (metano e/ou dióxido de carbono) em água pura e em soluções aquosas eletrolíticas, com e sem uso de inibidores (metanol, glicerol, glicóis), também foram realizados.

O *MultiflashTM* é um *software* comercial de modelagem de propriedades físicas e equilíbrio de fases. Ele pode fornecer: propriedades termodinâmicas e de transporte para estudos de engenharia; caracterização de fluidos e ajuste de modelos para fluidos de petróleo; cálculos *flash* para determinar fases presentes em condições específicas e seus tipos, composições e quantidades; envelopes de fases, incluindo os contornos das fases e pontos críticos; e modelagem da formação de sólidos, como sólidos puros, depósitos de haletos, hidratos, parafinas e asfaltenos (Infochem/KBC, 2015).

O modelo de hidratos presente no *MultiflashTM* é capaz de prover: predições para condições de formação de hidratos de gases e quantidade formada; predições de quais estruturas de hidratos formam (sI, sII ou sH) e também as transições entre as fases fluido e hidrato; dados de inibição com uso de inibidores termodinâmicos de hidratos e cálculo da dosagem/taxa de injeção para suprimir a formação de hidratos na perfuração e/ou produção; o efeito de sais na inibição de hidratos e a precipitação destes; um modelo totalmente integrado para ser embutido em *software* de escoamento em dutos e simulação de ambientes de instalações de processamento e partes superiores de plataformas (ZHANG *et al.*, 2016).

3.1 Modelagem termodinâmica de hidratos

Para o cálculo de equilíbrio de fases envolvendo hidratos, as equações devem ser resolvidas para satisfazer a igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases:

$$f_{i,1} = f_{i,2} = f_{i,3} = \dots = f_{i,p} \quad (3.1)$$

Usualmente se consideram seis fases: aquosa, gasosa, hidrocarboneto líquido, gelo, hidrato I e hidrato II. Para modelar o efeito de sais na inibição de hidratos, são adicionadas fases sólidas de sal, levando a um total de até 17 fases a serem consideradas. Para resolução das equações de sistemas complexos como esses que envolvem o equilíbrio termodinâmico de hidratos, são necessários procedimentos numéricos e algoritmos robustos.

O modelo de equilíbrio de fases para hidratos no *MultiflashTM* é baseado no trabalho de Van der Waals e Platteeuw (1959). Este modelo é hipotético e a formação dos hidratos abrange duas etapas: (i) a água líquida pura solidifica para formar uma gaiola de hidrato vazia, processo análogo à formação de gelo e descrito pelas mesmas equações termodinâmicas, porém com valores de parâmetros das gaiolas diferentes; (ii) moléculas de gás sofrem adsorção para dentro das cavidades da gaiola de hidrato, modelados pela interação entre as moléculas de gás e a estrutura do hidrato usando um potencial intermolecular efetivo. A diferença do potencial químico entre uma gaiola vazia e uma preenchida é dada por:

$$\frac{\Delta\mu^H}{RT} = \sum_k v_k \ln \left(1 - \sum_i n_{i,k} \right) \quad (3.2)$$

Onde a primeira soma é da quantidade de cavidades k nas gaiolas de hidratos, e a segunda soma é da quantidade de componentes i . $n_{i,k}$ é a probabilidade que uma cavidade k esteja ocupada por uma molécula, i , gasosa ou de hidrocarbonetos leves, definida por:

$$n_{i,k} = \frac{C_{i,k} f_i}{1 + \sum_j C_{j,k} f_j} \quad (3.3)$$

f_i é a fugacidade do componente i , calculada através de modelos termodinâmicos de equações de estado, como a *Cubic Plus Association* (CPA) ou a de Redlich-Kwong-Soave (RKS). $C_{i,k}$ é a constante de Langmuir para cada componente e cavidade e é função da temperatura:

$$C_{i,k} = C_{i,k}(T, \mathbf{a}_{i,k}) \quad (3.4)$$

Onde os parâmetros ajustáveis $\mathbf{a}_{i,k}$ são estimados através de dados experimentais de dissociação de hidratos e preditos utilizando potenciais de interação.

Para as fases fluidas, que além de fase gasosa e fase óleo, também possui uma fase aquosa que pode conter álcoois, glicóis, eletrólitos e outras possíveis fases sólidas, a abordagem da literatura adotada pelo *software* é a de complementar uma equação básica de estado, ao adicionar um termo termodinâmico apropriado para a energia livre de Helmholtz residual. Em geral, o modelo para a fase fluida é dado por:

$$A^{res} = A_{RKS}^{res} + A_{assoc} + A_{eletrólito} \quad (3.5)$$

Na qual o A^{res} é a energia de Helmholtz residual total das fases fluidas, A_{assoc} compreende a contribuição das associações químicas e $A_{eletrólito}$ contabiliza as contribuições das soluções eletrolíticas. A_{RKS}^{res} é o termo residual descrito por uma equação cúbica de estado, como por exemplo, a RKS.

Contudo, para um modelo mais confiável de descrição da fase aquosa para modelagem de hidratos de gás, esta fase não deve ser modelada apenas com uma equação cúbica de estado convencional, visto que nela podem estar presentes inibidores termodinâmicos, como álcoois, glicóis e/ou sais. Estando de acordo com a recomendação da literatura termodinâmica, é oferecido um modelo da RKS com uma versão avançada (RKSA), com uma regra de mistura do tipo NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), o RKSA-Infochem, ou com um termo de associação explícito (CPA). O termo A_{RKS}^{res} baseado na equação de estado de RKS pode ser expresso por:

$$A_{RKS}^{res} = -NRT \ln \left(1 - \frac{b}{V} \right) - N \frac{a}{b} \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right) \quad (3.6)$$

Onde a e b são derivados de funções que dependem das pressões e temperaturas críticas dos componentes puros e fatores acêntricos. Suas equações serão descritas posteriormente.

Caso seja utilizada a abordagem da RKSA-Infochem, somente o termo A_{RKS}^{res} da Equação (3.5) é considerado, incluindo os parâmetros “a” determinados pelo ajuste da pressão de vapor para melhorar a predição da pressão de saturação e a correção de volume de Peneloux também é utilizada para aprimorar a densidade do líquido (ZHANG *et al.*, 2017).

A regra de mistura NRTL-Infochem modificada permite, então, que a equação de RKSA modele o comportamento da fase aquosa para componentes polares, como água, metanol e glicóis. Esta regra de mistura possui a seguinte forma:

$$N = \sum_i n_i \quad (3.7)$$

$$b = \sum_i b_i n_i \quad (3.8)$$

$$a = b \sum_i n_i \frac{\sum_j n_j b_j \xi_{ji} G_{ji}}{\sum_j n_j b_j G_{ji}} \quad (3.9)$$

Onde:

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{ci}}{p_{ci}} \quad (3.10)$$

$$\xi_{ji} = \frac{2\sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ji})}{b_i + b_j} \quad (3.11)$$

$$G_{ji} = \exp\left[\frac{\alpha_{ji}(\xi_{ji} - \xi_{ii})}{RT}\right] \quad (3.12)$$

$$a_i = a_{ci}\left[1 + \kappa_i(1 - \sqrt{T/T_{ci}})\right]^2 \quad (3.13)$$

$$a_{ci} = 0,42748 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \quad (3.14)$$

$$\kappa_i = 0,48 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \quad (3.15)$$

T_{ci} e p_{ci} são a temperatura e pressão críticas do componente i , respectivamente, k_{ji} é conhecido como parâmetro de interação binária e ω_i é o fator acêntrico. Para componentes com API variável:

$$\kappa_i = 0,48508 + 1,5517\omega_i - 0,15613\omega_i^2 \quad (3.16)$$

Exceto para o hidrogênio, no qual o API variável é dado por:

$$a_i = 1,202a_{ci} \exp\left(-0,30228 \frac{T}{T_{ci}}\right) \quad (3.17)$$

No geral, $k_{ji} \neq k_{ij}$ para componentes altamente polares e $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$. Caso os parâmetros de interação binária (BIPs – *Binary Interaction Parameters*) sejam simétricos, ou seja, $k_{ij} = k_{ji}$ e $\alpha_{ij} = 0$, esta regra de mistura se reduz para a regra de mistura de van der Waals convencional:

$$a = \sum_{ij} n_i n_j \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ji}) \quad (3.18)$$

Com estes parâmetros, a regra de mistura da NRTL-Infochem permite que a equação de estado lide com as propriedades de inibição de hidratos de forma consistente termodinamicamente.

O termo de associação A_{assoc} da Equação (3.5) compreende as associações químicas e utiliza o modelo da CPA, que combina a RKSA com um termo adicional baseado na teoria de Wertheim que representa o efeito das associações químicas. A formulação numérica geral da CPA é baseada no trabalho de Kontogeorgis e Folas (2009), que tem a forma:

$$A_{assoc} = \sum_i n_i \sum_{A_i} \left[\ln X_{A_i} - \frac{1}{2} X_{A_i} + \frac{1}{2} \right] \quad (3.19)$$

Onde X_{A_i} representa a fração de locais A da molécula i que não formam ligações com outros locais ativos, dado por:

$$\frac{1}{X_{A_i}} = 1 + \rho \sum_j n_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta_{A_i B_j} \quad (3.20)$$

Onde $\Delta_{A_i B_j}$ é a força de associação entre dois locais pertencentes a duas diferentes moléculas, por exemplo, local A da molécula i e local B da molécula j , determinado por:

$$\Delta_{A_i B_j} = b_{ij} \beta_{A_i B_j} g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{A_i B_j}}{RT}\right) - 1 \right] \quad (3.21)$$

Na qual $g(\rho)$ é a função distribuição radial. A associação de energia $\varepsilon_{A_i B_j}$ e a associação de volume $\beta_{A_i B_j}$ são dois parâmetros determinados através de ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e térmicos.

O termo $A_{eletrólito}$ da Equação (3.5), que contabiliza as contribuições das soluções eletrolíticas, é de fundamental importância na modelagem da inibição de hidratos por sais, que estão contidos nas formulações de fluidos de perfuração que possuem cloreto de sódio, cloreto de cálcio, entre outros, e podem estar presentes na água da formação, durante a fase da produção de petróleo.

Existem duas abordagens para modelar o efeito de sais na formação de hidratos. Uma é utilizando o modelo convencional da CPA e a outra é modelando o componente salino como um pseudo NaCl-equivalente com a RKSA-Infochem. A abordagem da CPA é baseada na teoria de Debye-Hückel com correções viriais e o termo de Born para prever o efeito dos sais na inibição de hidratos. A contribuição geral dos eletrólitos na energia livre de Helmholtz residual é dada por:

$$A_{eletrólito} = A_{DH} + A_{VR} + A_{Born} \quad (3.22)$$

Onde A_{DH} é o termo de Debye-Hückel que descreve as interações eletrostáticas íon-íon, A_{VR} são os termos viriais para as interações de curto alcance entre os íons e A_{Born} para as interações entre íons e o meio em torno. O A_{DH} é representado por:

$$A_{DH} = -\frac{4A_0V}{Z^+Z^-} \sum_{i,j} n_i n_j z_i z_j \frac{\tau_{ij}}{(b_{ij}^0)^3} \quad (3.23)$$

A_0 é uma constante, Z^+ é a carga positiva total e Z^- é a carga negativa total. Os índices i e j representam os cátions e os ânions, respectivamente e z_i é a carga dos íons. b_{ij}^0 é o parâmetro de Debye-Hückel para cada par de íons e τ_{ij} é definido como:

$$\tau_{ij} = \ln(1 + y_{ij}) - y_{ij} + 0,5y_{ij}^2 \quad (3.24)$$

Onde,

$$y_{ij} = \frac{b_{ij}^0}{\sqrt{V \epsilon T}} \Phi^{1/2} \quad (3.25)$$

V é o volume total, T é a temperatura, ϵ é a permissividade do solvente e Φ é a força iônica, dada por:

$$\Phi = \frac{1}{2} \left(\sum_{i \in cation} n_i z_i^2 + \sum_{j \in anion} n_j z_j^2 \right) \quad (3.26)$$

Já a abordagem do sal como um pseudocomponente baseado na RKSA-Infochem assume que os sais são representados por um simples componente pseudo NaCl-equivalente (pseudo-NaCl) com propriedades físicas e parâmetros de interação binária que garantem que o modelo captura as principais características do efeito do sal no gelo, formação de hidrato e propriedades das fases fluidas. Este pseudocomponente salino hipotético se comporta como um componente não-volátil e pesado com alta temperatura crítica e baixa pressão crítica (991,7K e 1,86MPa), diluído na fase aquosa ou precipitando como um sólido com seu limite de solubilidade alcançada, não entrando na fase líquida de hidrocarbonetos. Esta conversão também assume que a redução da atividade da água pela mistura de vários sais é a mesma caso tenha um simples pseudo-NaCl na solução aquosa (ZHANG *et al.*, 2017).

Para mais informações acerca dos modelos de hidratos presentes no *MultiflashTM*, recomenda-se o trabalho de Kontogeorgis e Folas (2009), o guia de modelos e propriedades físicas do *MultiflashTM* (Infochem/KBC, 2014), o guia do usuário do *MultiflashTM* (Infochem/KBC, 2015) e o *white paper* do *MultiflashTM* (ZHANG *et al.*, 2016).

3.2 Comparação dos resultados da modelagem com dados experimentais publicados

Com o intuito de validar os modelos termodinâmicos aplicados a hidratos com o *software* descrito neste capítulo, além de guiar as condições experimentais a serem impostas na realização dos testes do presente trabalho, dados da literatura foram comparados a resultados numéricos simulados, utilizando as equações de estado RKSA e CPA, para as seguintes misturas: água + gases, soluções aquosas eletrolíticas + gases, soluções aquosas eletrolíticas + gases + inibidores termodinâmicos de hidratos, e glicerina usada como inibidor termodinâmico de hidratos.

3.1.2 Misturas de água + gases

Adisasmito *et al.* (1991) estudaram sobre o efeito do dióxido de carbono na formação de hidratos, visto que este composto tem alta solubilidade em água devido às suas forças atrativas polares, que causam uma maior susceptibilidade à formação de hidratos. Foram realizados três conjuntos de experimentos em uma célula de equilíbrio em intervalos de temperatura de 273-288 K e intervalos de pressão entre 1,2 e 11 MPa. O primeiro conjunto de experimentos foi realizado para investigar somente o equilíbrio de hidratos de metano em água, o segundo para equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água e o terceiro para misturas de metano e dióxido de carbono em água, com fração molar de CO₂ variando de 8-85% em relação ao metano.

A Figura 3.1 apresenta as condições de equilíbrio experimentais e simuladas de hidratos de metano em água. Utilizando as equações de estado CPA e RKSA, a média dos erros relativos entre os dados experimentais e os simulados foram bastante similares e iguais a 1,11% e 1,10%, respectivamente (Tabela A.1).

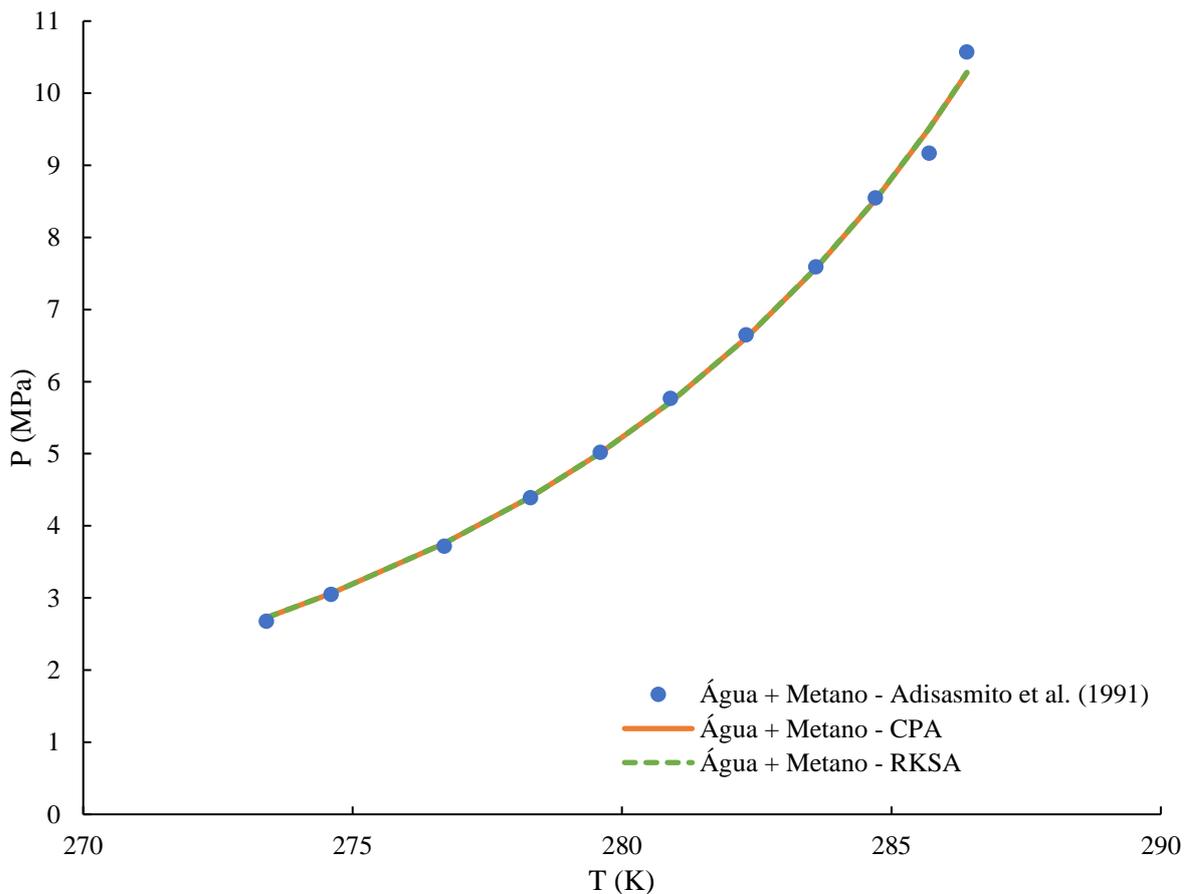


Figura 3.1: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano.

A Figura 3.2 ilustra as condições de equilíbrio experimentais e simuladas de hidratos de dióxido de carbono em água. Neste caso, a equação de estado CPA apresentou uma média

dos erros relativos entre os dados experimentais e os simulados menor que a RKSA, cujos valores foram de 2,38% e 3,12%, respectivamente (Tabela A.2). Este melhor ajuste ocorreu, pois, a CPA possui um termo a mais, em relação à RKSA, que contabiliza os efeitos das associações químicas entre os componentes (Equações 3.19-3.21). O dióxido de carbono mesmo sendo uma molécula linear apolar, possui densidade eletrônica que permite polarização, atuando como um ácido fraco de Lewis, que ao reagir com água produz espécies em solução, possuindo solubilidade em água maior do que o metano (SILVA *et al.*, 2017). Além disso, a CPA possui parâmetros determinados através de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, que garantem uma maior confiabilidade, para cálculo de equilíbrio de hidratos de CO₂ em água.

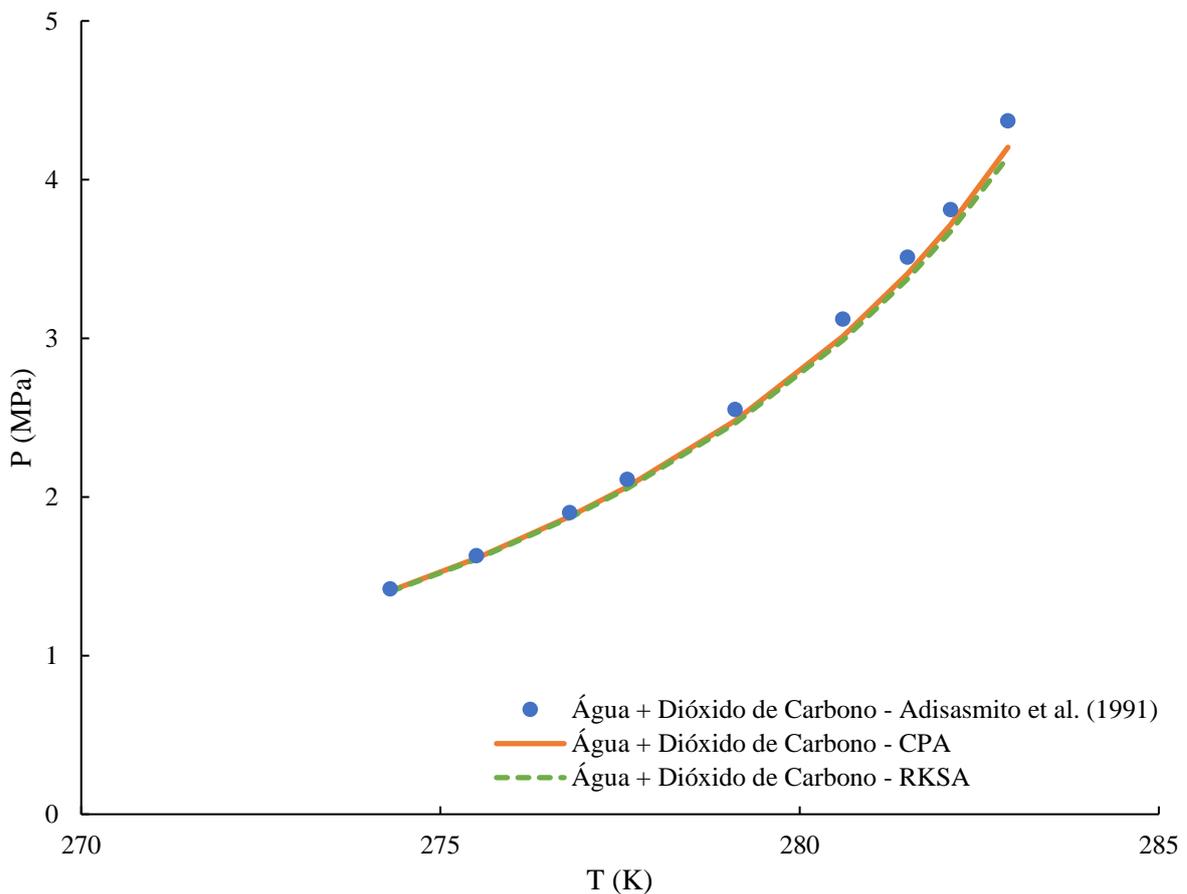


Figura 3.2: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono.

As Figuras 3.3-3.9 mostram os resultados experimentais e simulados do equilíbrio de hidratos de misturas de metano e dióxido de carbono em água. Nas figuras, a fração molar de CO₂ variou de 8 a 85% em relação à quantidade de CH₄, acompanhando os dados experimentais de Adisasmito *et al.* (1991). Para este conjunto de dados, contendo todas as frações molares de

CO₂, a média dos erros relativos foi de 1,02%, utilizando a CPA, e de 1,12% para a RKSA (Tabela A.3).

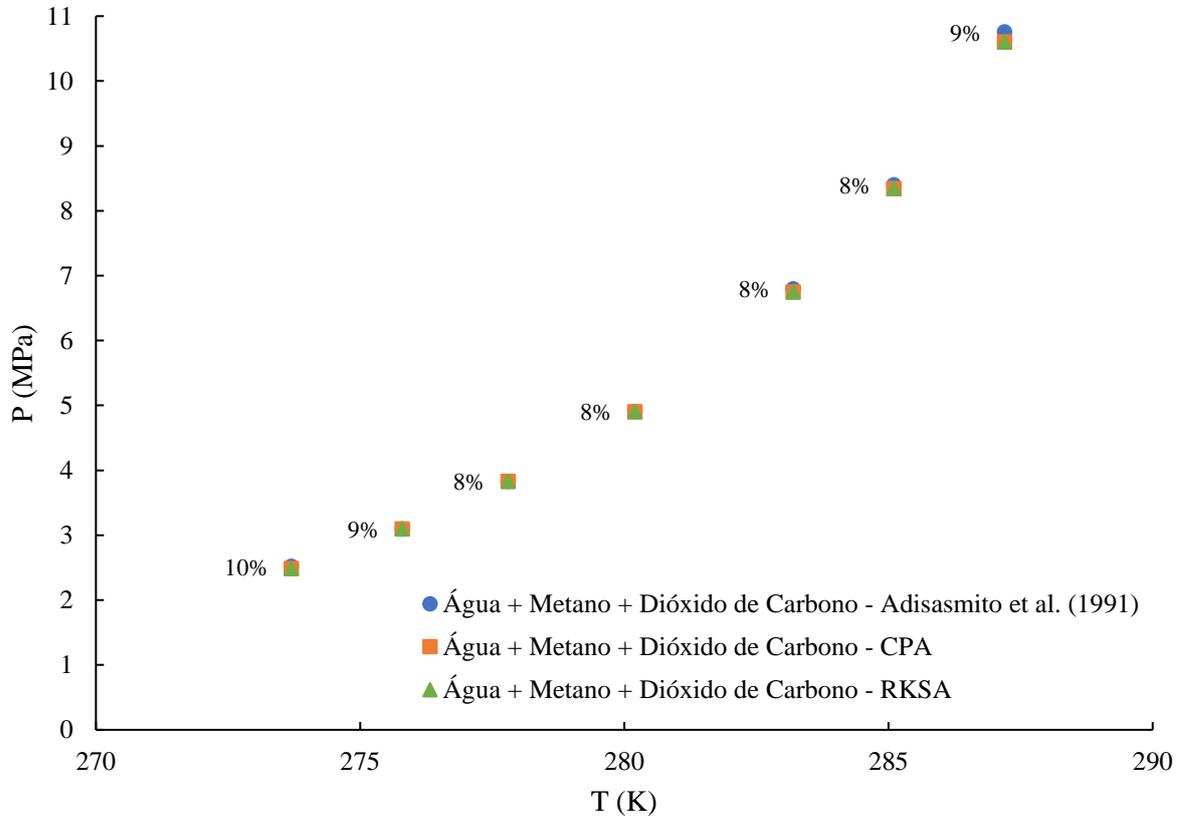


Figura 3.3: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (8-10% mol) em água.

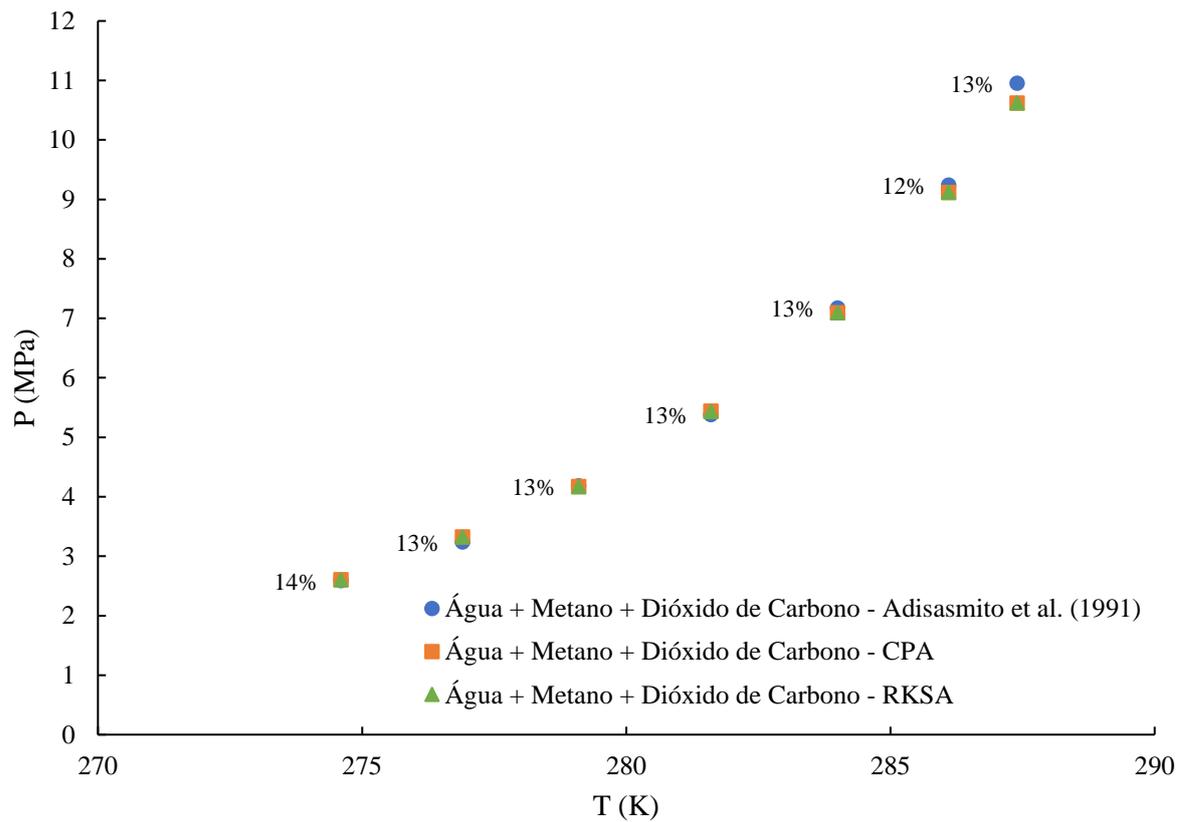


Figura 3.4: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (12-14% mol) em água.

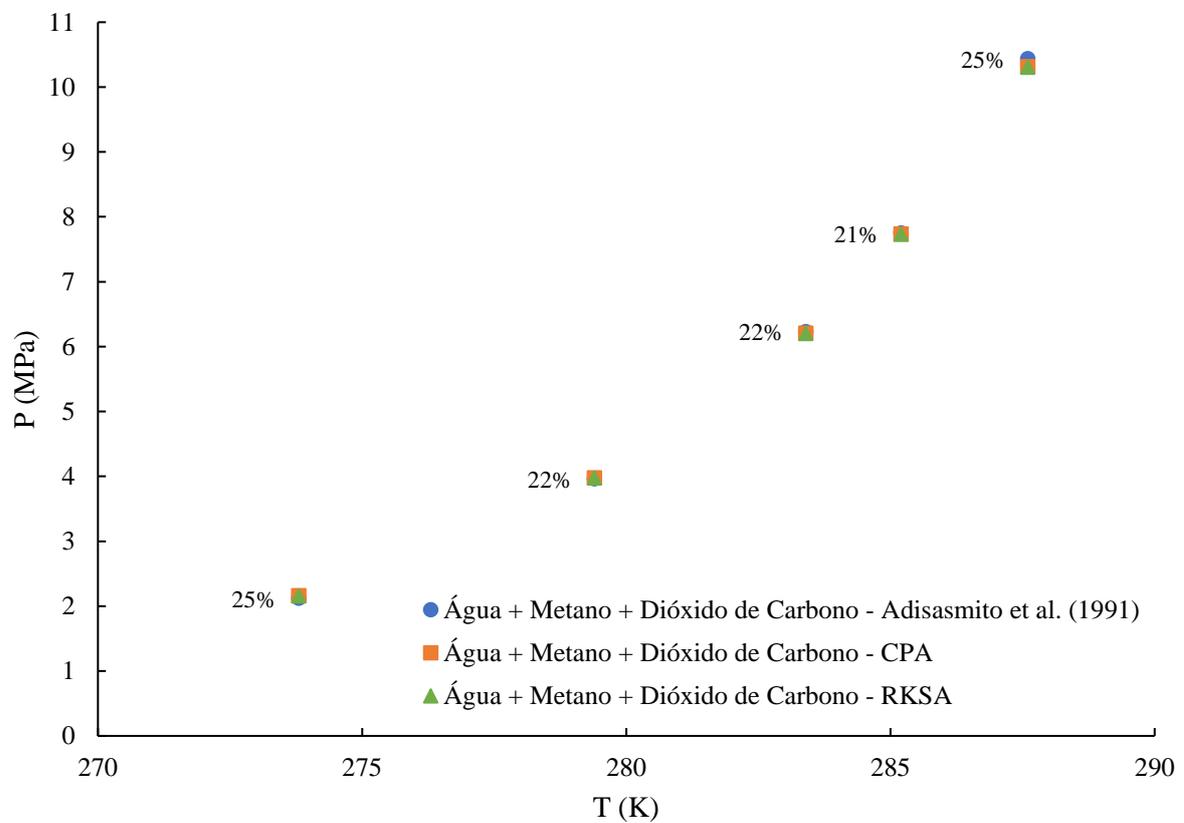


Figura 3.5: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (21-25% mol) em água.

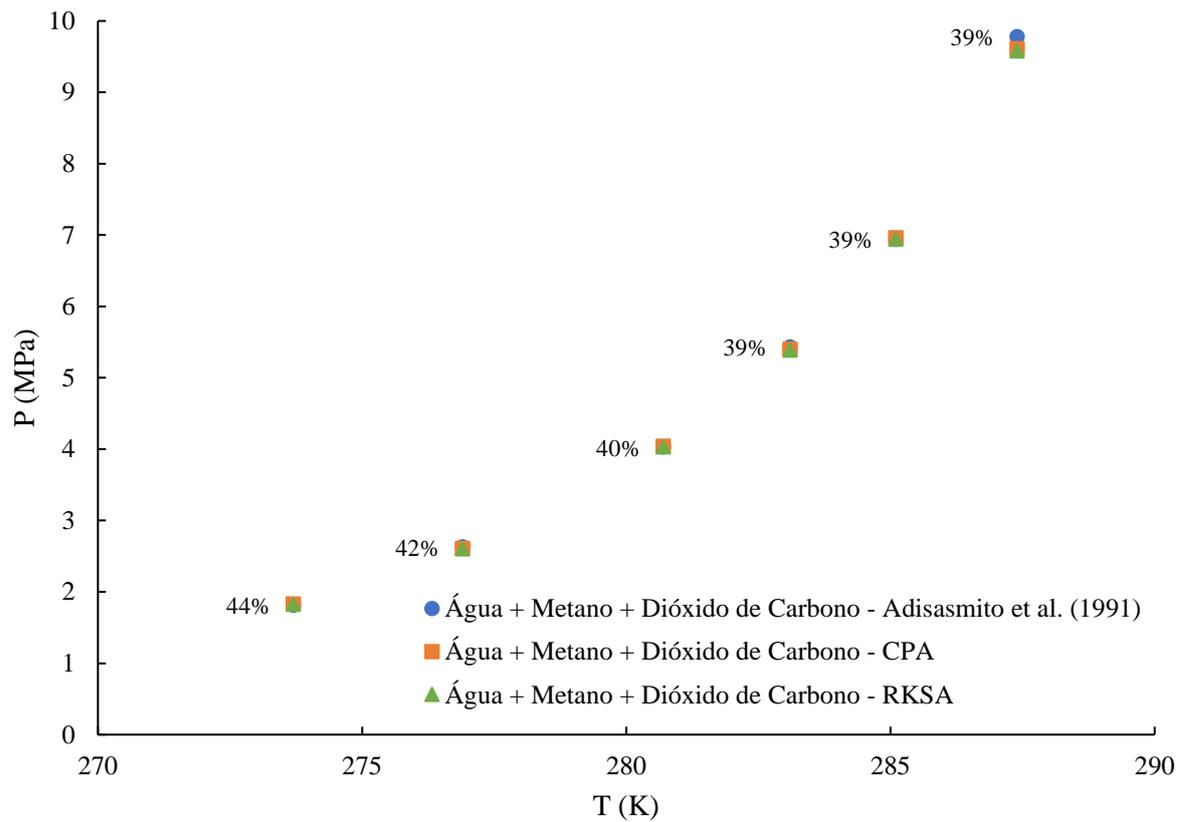


Figura 3.6: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (39-44% mol) em água.

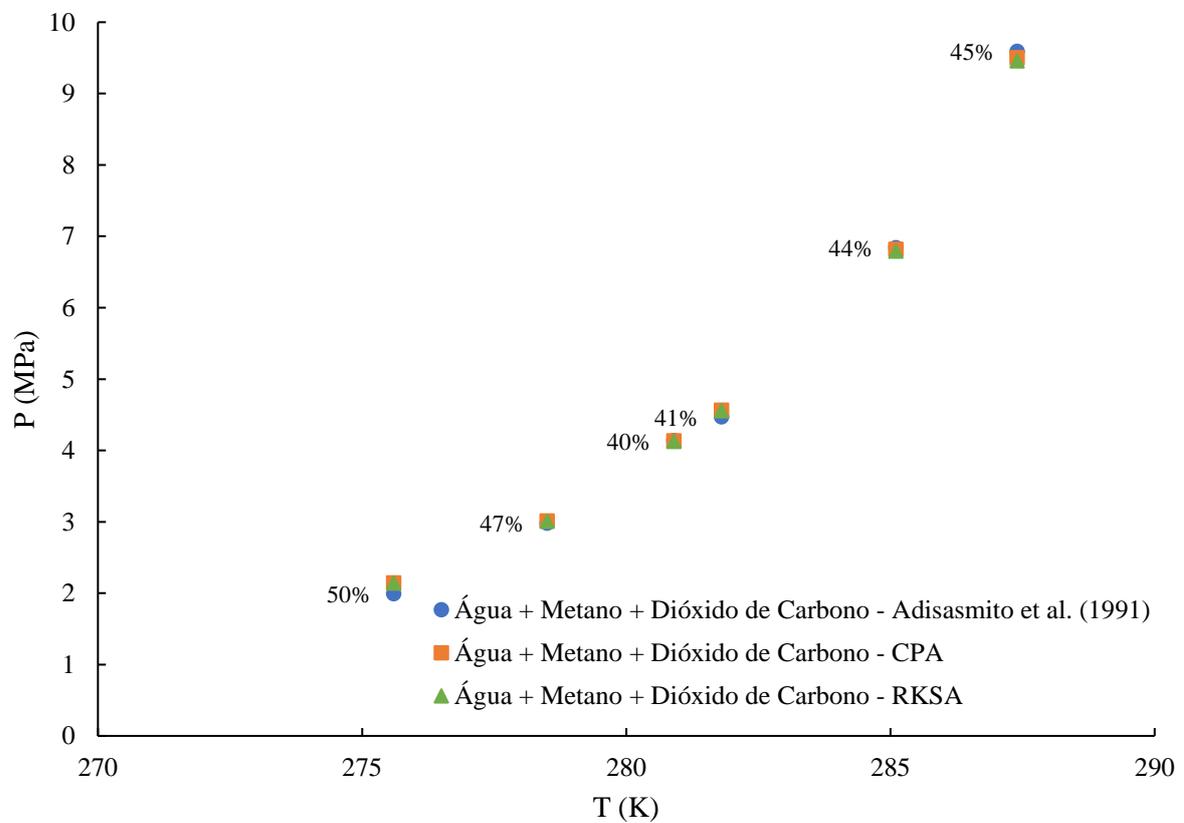


Figura 3.7: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (40-50% mol) em água.

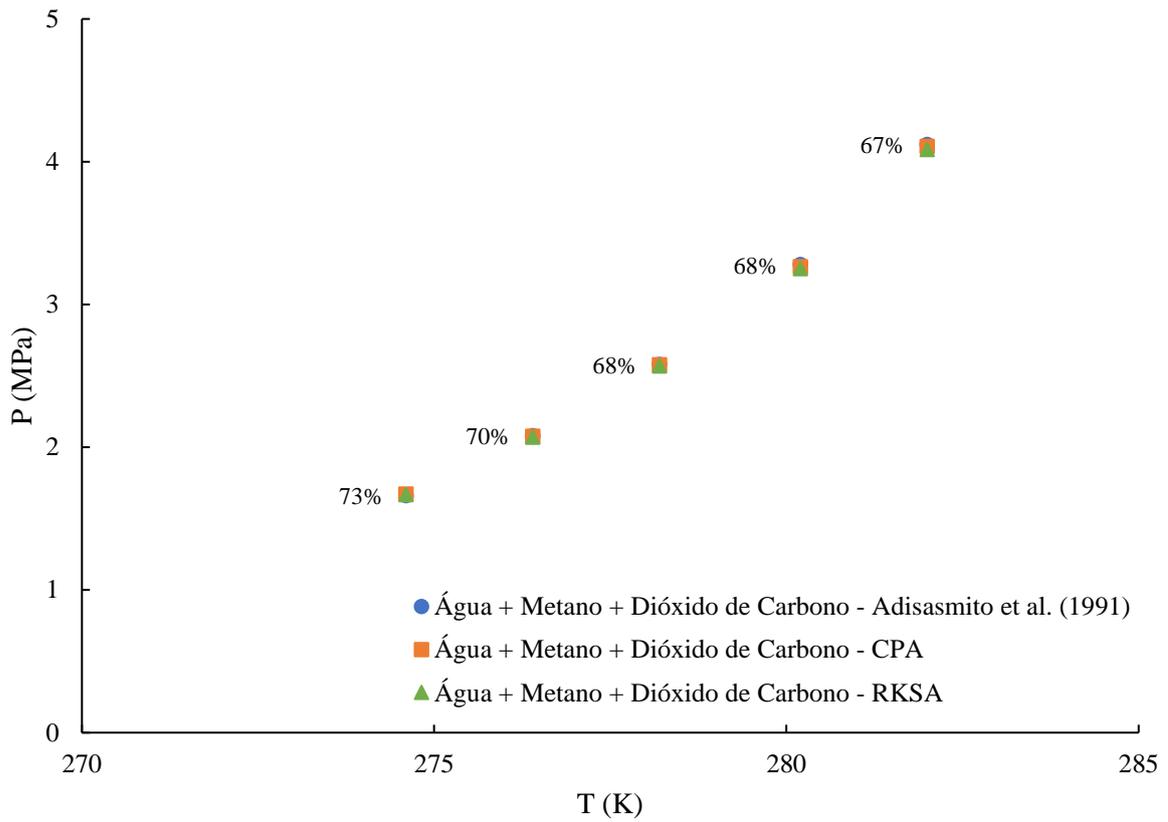


Figura 3.8: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (63-73% mol) em água.

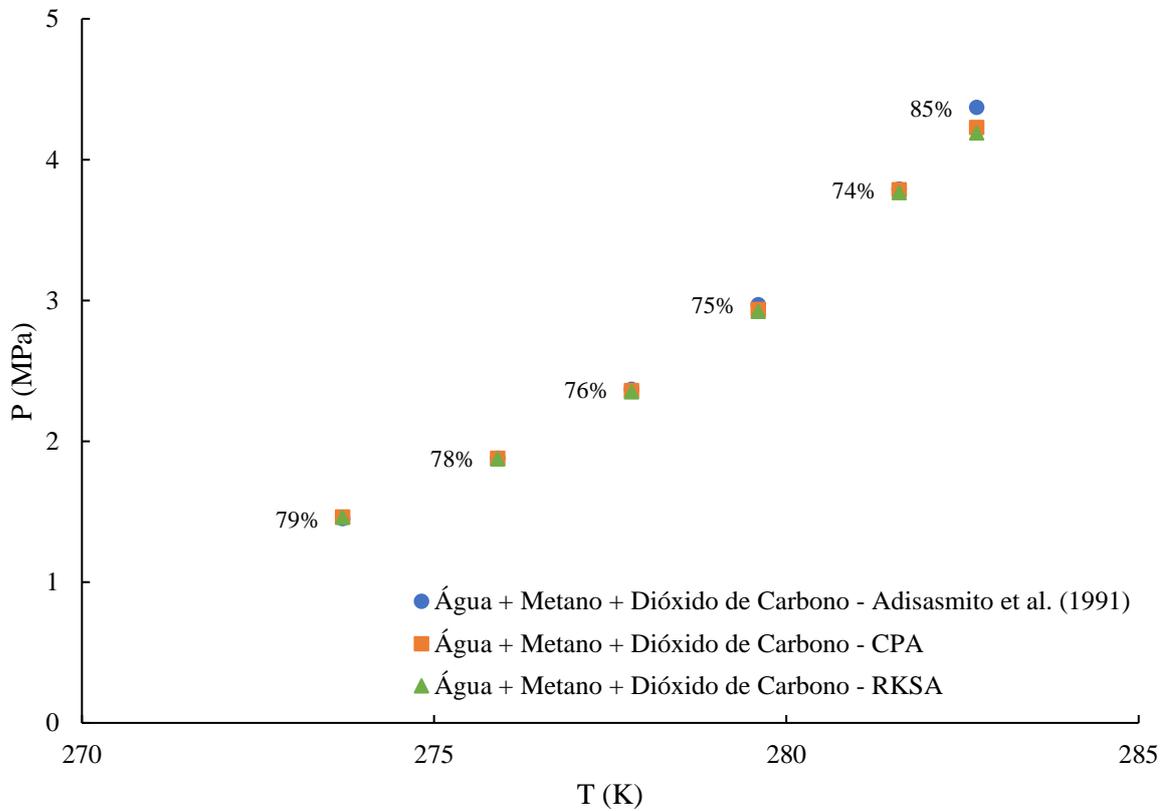


Figura 3.9: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono (74-85% mol) em água.

Menezes (2020), em seu trabalho de doutorado, realizou experimentos para determinar as condições de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono até 100 MPa, utilizando um microcalorímetro de alta pressão (HP- μ DSC). Em seus experimentos de dissociação de hidratos, o equipamento era capaz de fornecer três temperaturas, a de início da dissociação (*onset*), a temperatura na qual ocorria o pico da dissociação (*peak*) e a temperatura final de dissociação (*endset*).

A Figura 3.10 apresenta os resultados experimentais das condições de equilíbrio de hidratos em um sistema de água e metano para uma taxa de aquecimento de 1 K/min. Observe-se que as temperaturas de início da dissociação (*onset*) são mais próximas dos valores simulados para ambas as equações de estado, CPA e RKSA. As temperaturas de início de dissociação para experimentos em μ DSC não marcam somente o início do processo de dissociação, mas, na ausência de polimorfismo ou transições sobrepostas, geralmente se aproximam do equilíbrio termodinâmico, principalmente por serem menos suscetíveis à taxa de aquecimento e quantidade de massa da amostra. A distribuição não uniforme dos núcleos do hidrato e diferentes taxas de crescimento ocasionadas pelo tamanho da amostra e heterogeneidade cristalina afetam os valores de temperatura de pico e fim da dissociação, afastando estes valores das curvas simuladas (MENEZES, 2020). Os resultados numéricos simulados para este caso podem ser encontrados na Tabela A.4.

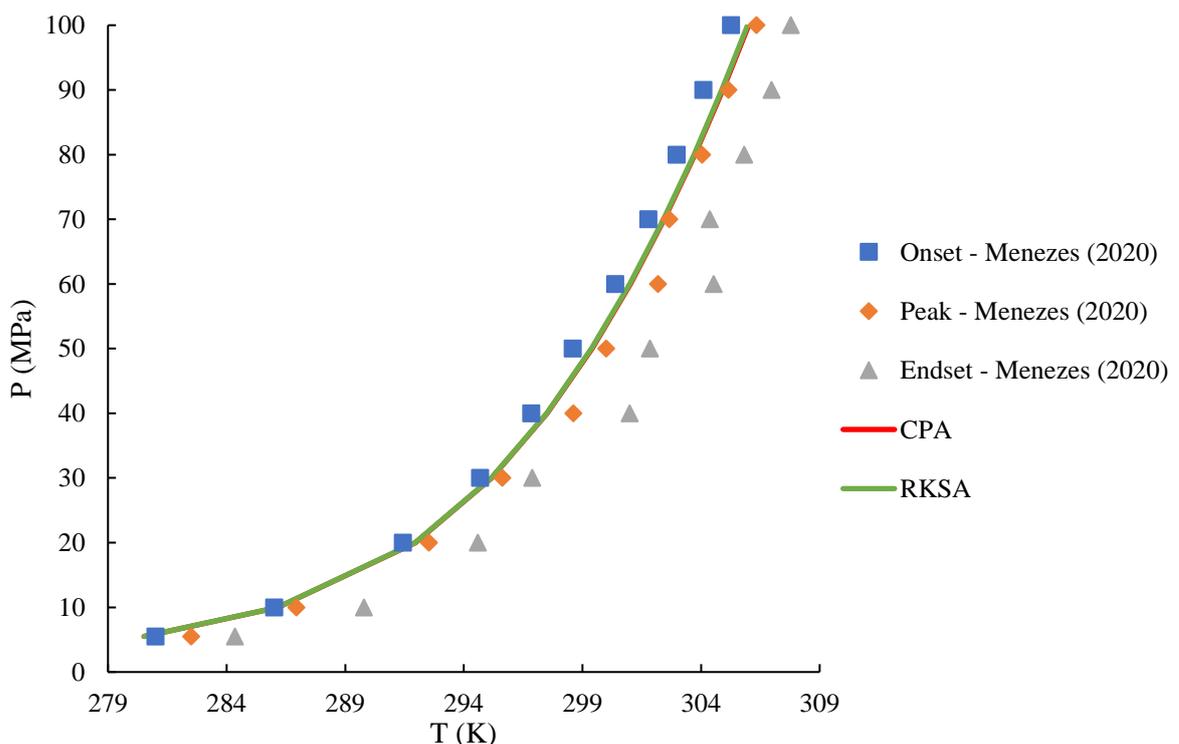


Figura 3.10: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano.

Na Figura 3.11 estão representados os dados experimentais de dissociação de hidratos e as respectivas simulações em um sistema de dióxido de carbono e água. Até 40 MPa, as curvas simuladas pelas equações de estado CPA e RKSA estão mais próximas das temperaturas de início de dissociação, devido aos motivos relatados anteriormente. Porém, acima de 40 MPa, os valores simulados tendem a ficar próximos das temperaturas de pico, o que pode ser explicado devido à quantidade maior de hidrato formada à medida que se aumenta a pressão. A Tabela A.5 apresenta os valores numéricos obtidos.

Os experimentos de hidratos em misturas de metano e dióxido de carbono foram realizados com diferentes quantidades de água adicionadas na célula (3, 11,7 e 39,8 mg) e quantidades molares de metano na mistura gasosa de aproximadamente 56%. Observou-se que para quantidades pequenas de água adicionadas na célula, 3 mg (Figura 3.12) e 11,7 mg (Figura 3.13), os dados experimentais de temperatura de pico da dissociação foram mais próximos dos resultados simulados usando as duas EDEs, CPA e RKSA. Existem dois fatores que contribuíram para isto: i) CO_2 possuir uma maior solubilidade e difusividade que o CH_4 na água; ii) o efeito da quantidade de H_2O na heterogeneidade do hidrato, devido à menor área interfacial entre a fase aquosa e gasosa. Já para o caso com 39,8 mg de água (Figura 3.14), o hidrato formado foi mais homogêneo, acarretando temperaturas de dissociação mais confiáveis, com valores experimentais de temperatura de início da dissociação próximo dos valores simulados com ambas as EDEs, CPA e RKSA (Tabela A.6).

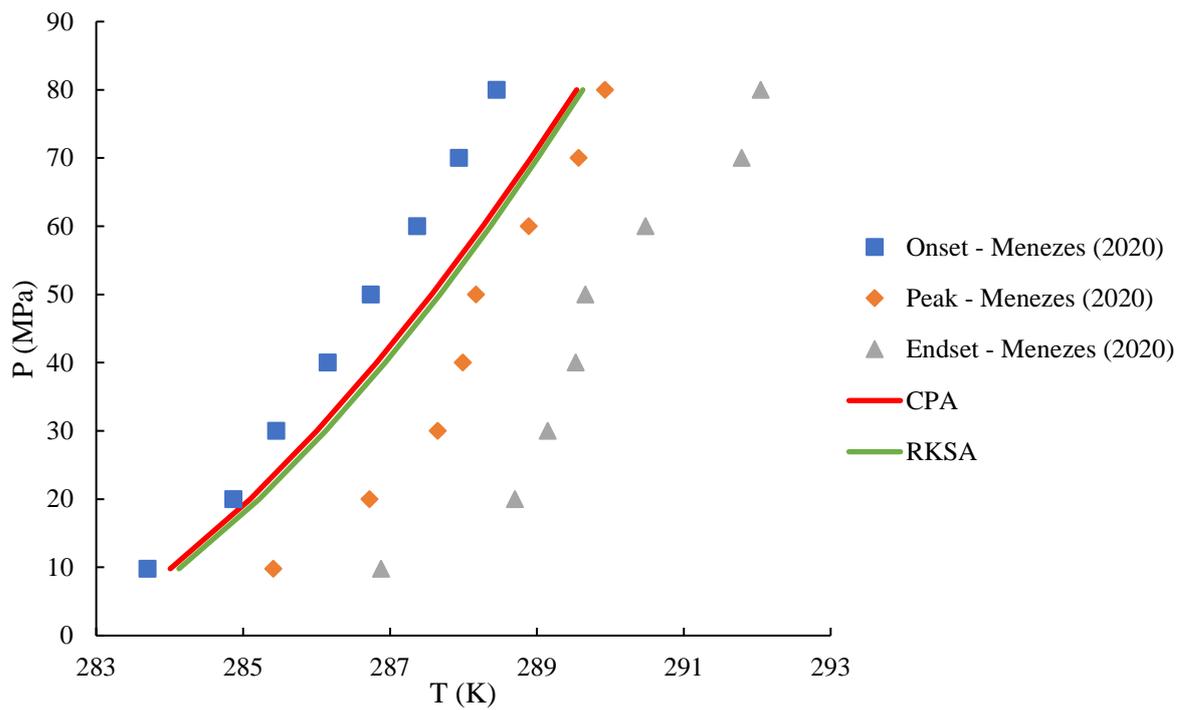


Figura 3.11: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água.

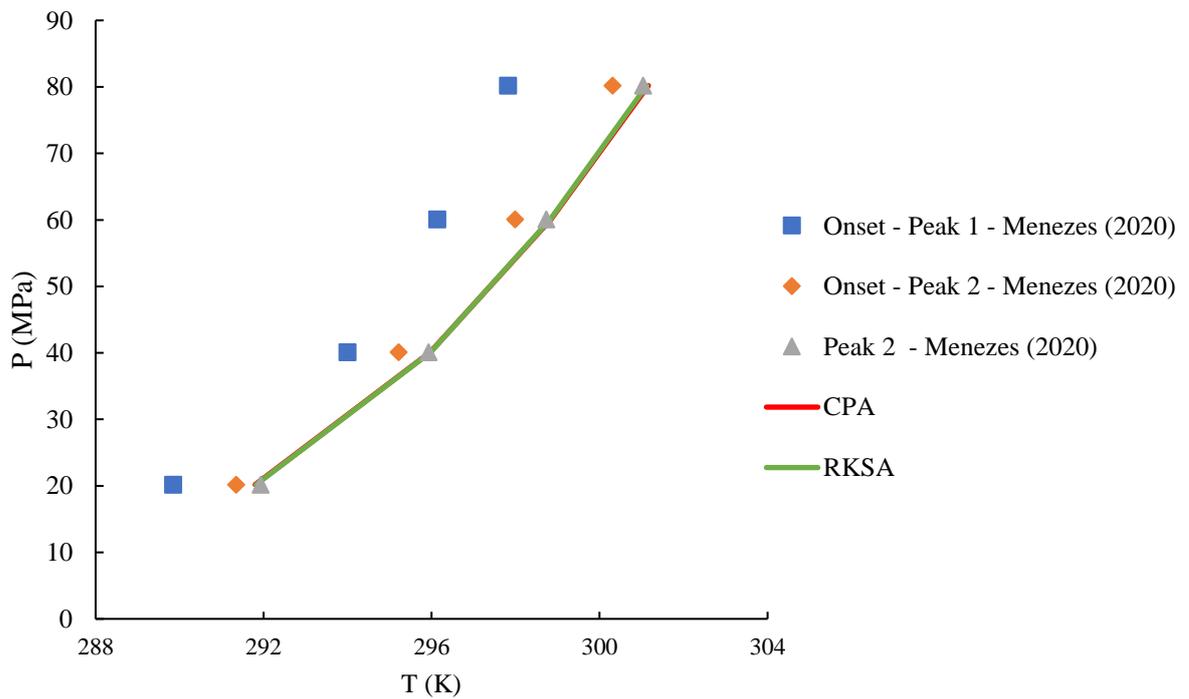


Figura 3.12: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água (3 mg).

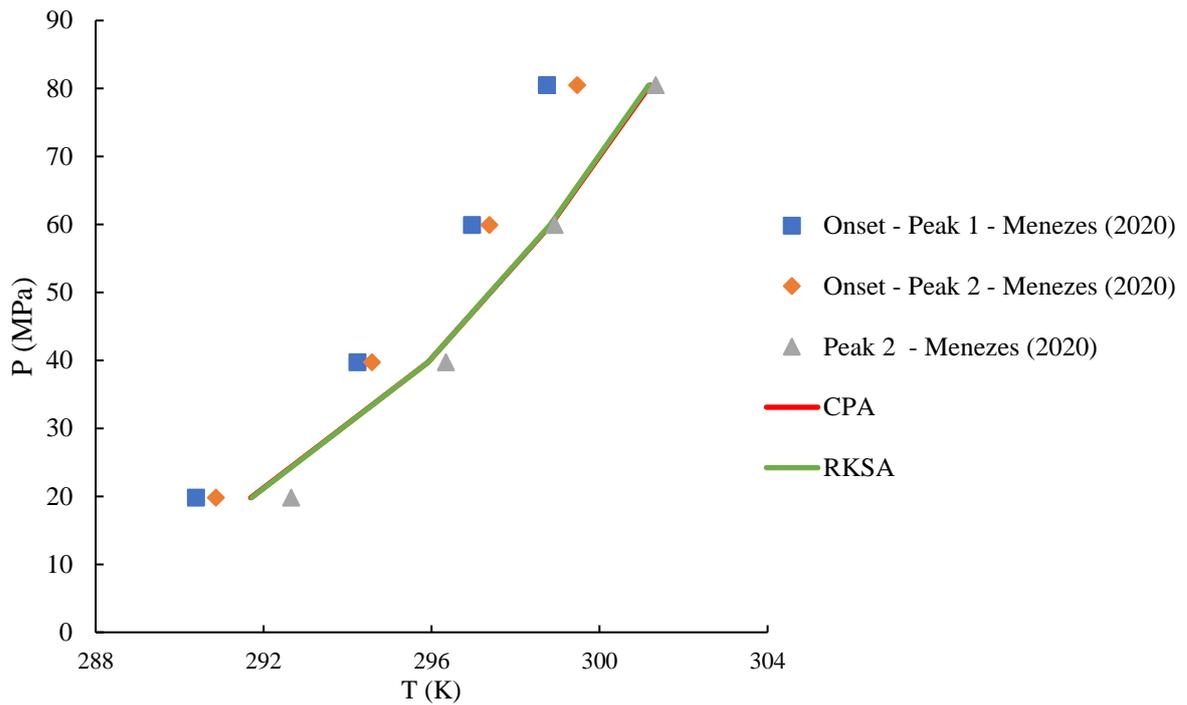


Figura 3.13: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água (11,7 mg).

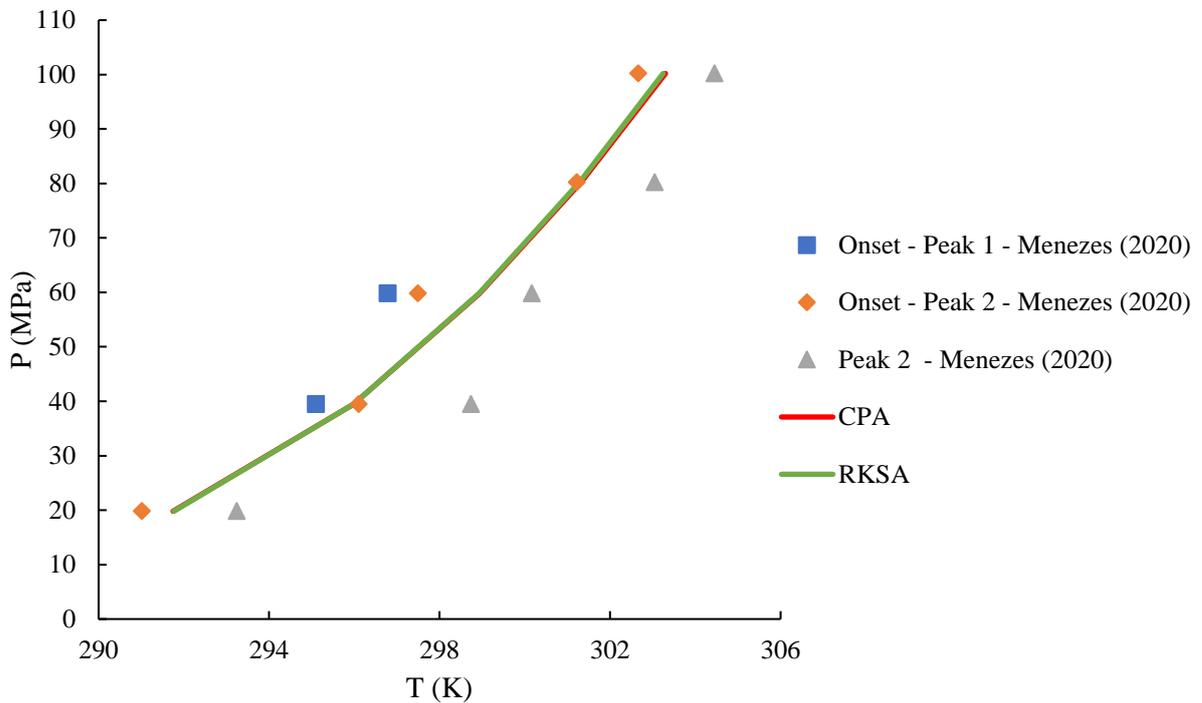


Figura 3.14: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água (39,8 mg).

3.2.2 Soluções aquosas eletrolíticas + gases

Dholabai *et al.* (1991) realizaram experimentos de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas usando uma célula de alta pressão (até 25 MPa). As soluções aquosas eletrolíticas estudadas foram: uma salmoura de NaCl, seis salmouras de NaCl e KCl, seis salmouras de NaCl e CaCl₂ e uma salmoura constituída de oito eletrólitos encontrados na água do mar, ou seja, água do mar sintética. Nos experimentos realizados, os intervalos de temperatura foram de 264 a 284 K e os intervalos de pressão variaram entre 2,5 e 9,7 MPa.

As simulações termodinâmicas realizadas com os modelos CPA-eletrólitos e RKSA-Infochem com o pseudocomponente salino apresentaram resultados de validação dependentes das quantidades de sais na solução. Para a CPA-eletrólitos, os erros relativos médios foram de 2,77% para quantidades de sais menores que 20%, e 1,76%, para quantidades de sais de 20% ou mais. Para o modelo RKSA-Infochem com o pseudocomponente salino, os erros relativos se mostraram menores que os da CPA-eletrólitos para quantidades de sais menores que 20%, com uma média de 1,90%. Porém, para quantidades de sais iguais ou maiores que 20%, os erros foram de 8,56% em média (Tabelas A.7 e A.8). As Figuras 3.15, 3.16 e 3.17 mostram os dados experimentais, retirados do trabalho de Dholabai *et al.* (1991), e as curvas simuladas de equilíbrio usando o modelo CPA-eletrólitos, visto que, no geral, este modelo apresentou melhores resultados numéricos de simulação.

A Figura 3.15 apresenta os dados de equilíbrio de hidratos na água do mar sintética, contendo oito componentes salinos - 2,394% NaCl, 0,401% Na₂SO₄, 0,009% NaF, 0,069% KCl, 0,011% KBr, 0,508% MgCl₂, 0,115% CaCl₂, 0,002% SrCl₂ (% massa); a figura 3.16, os dados de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e NaCl + KCl; e a Figura 3.17, os dados de hidratos em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl + CaCl₂.

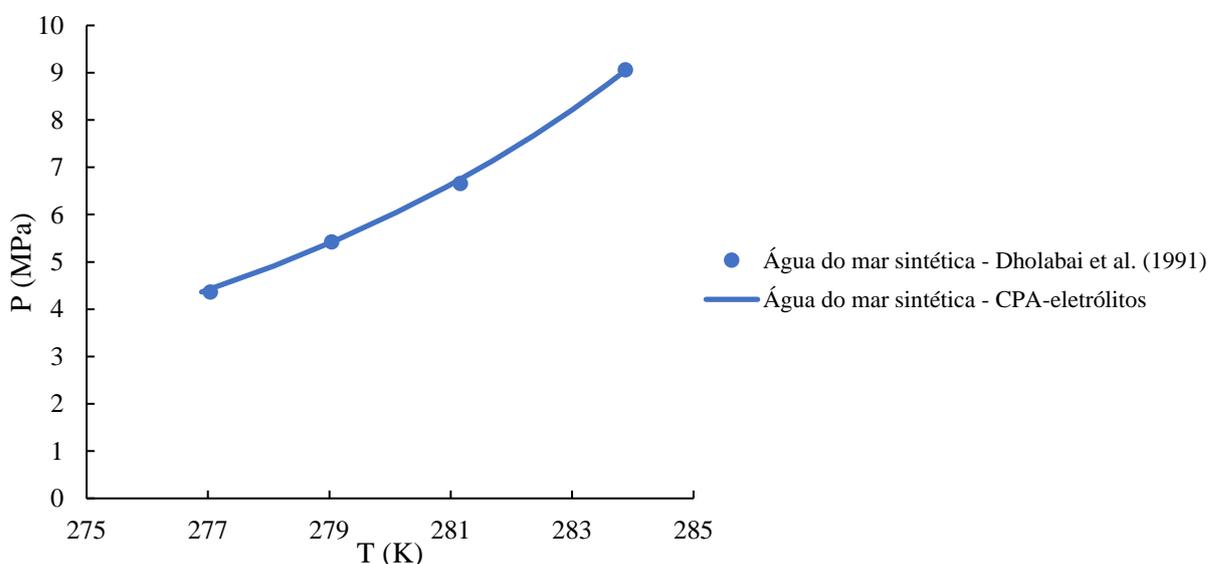


Figura 3.15: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em água do mar sintética.

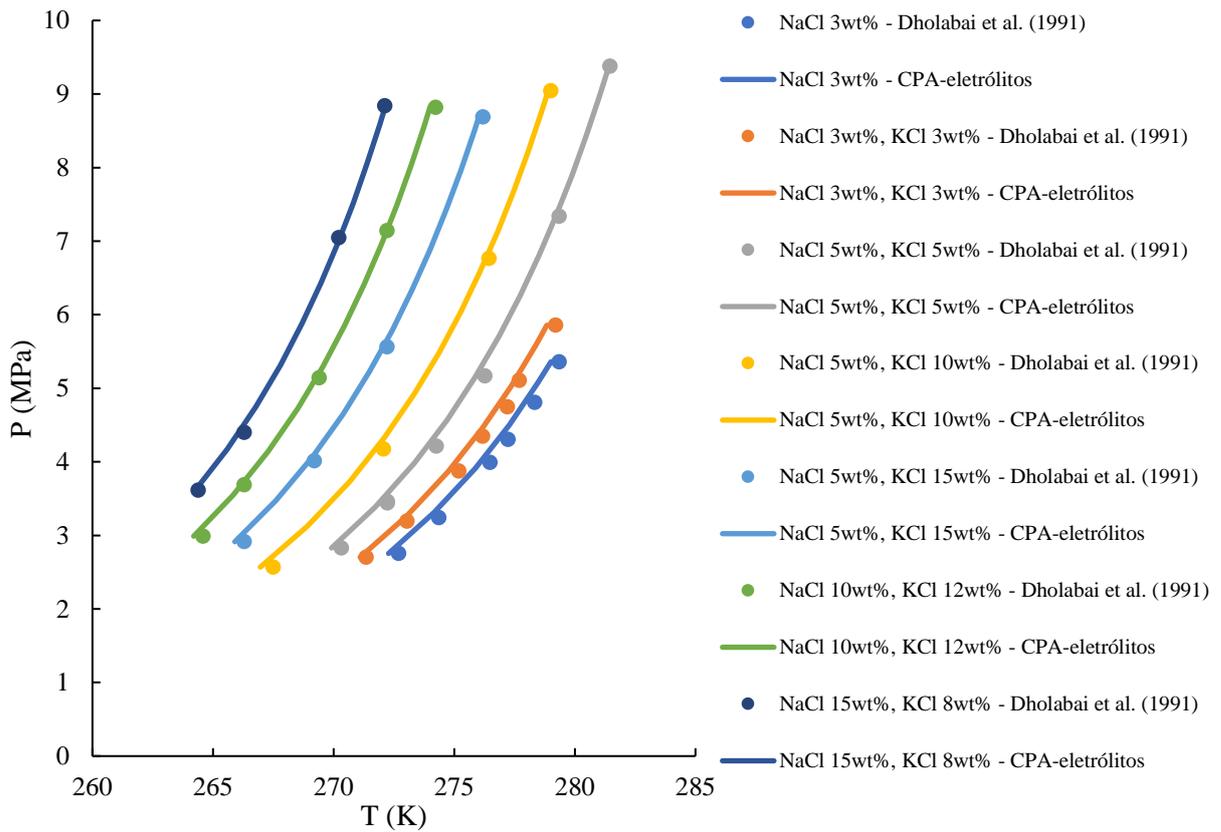


Figura 3.16: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e de NaCl + KCl.

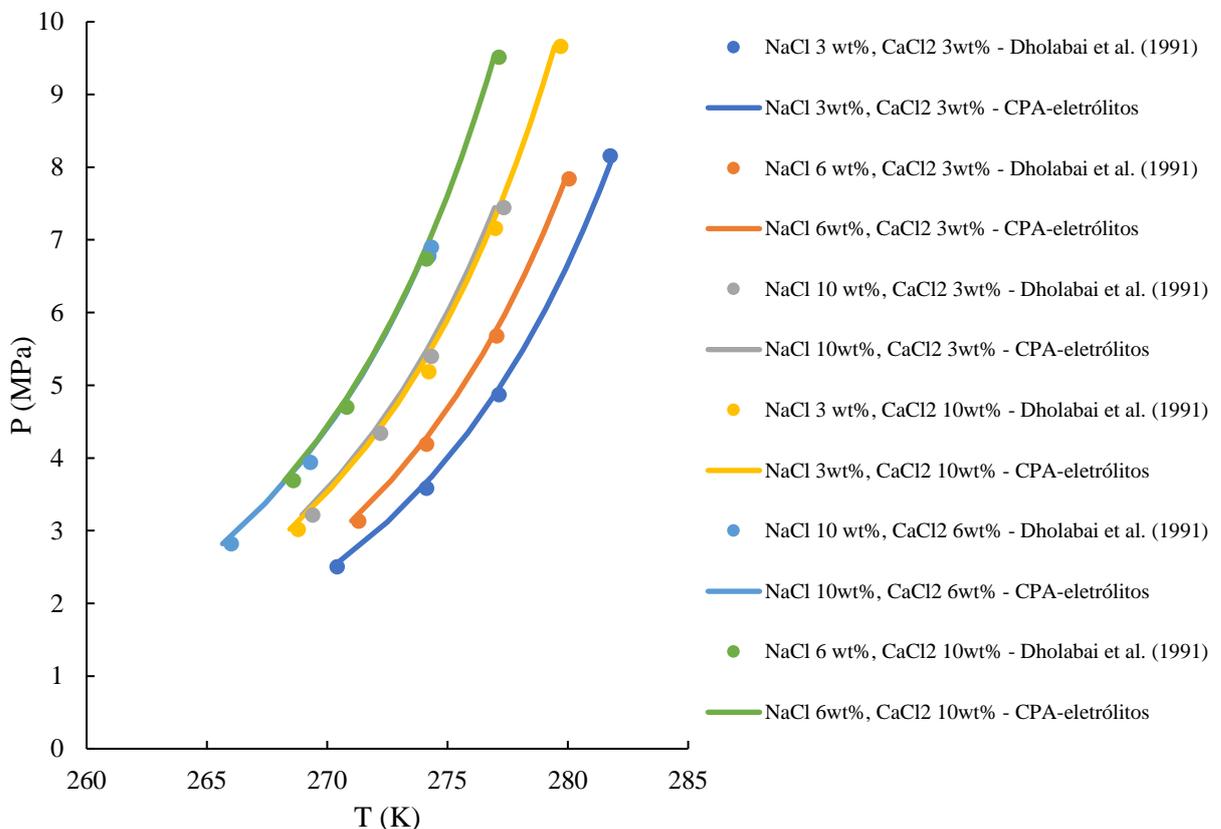


Figura 3.17: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e CaCl_2 .

Jager e Sloan (2001) analisaram o equilíbrio de hidratos de metano em solução aquosa eletrolítica de cloreto de sódio em pressões até 70 MPa utilizando espectroscopia Raman. Foram realizados ensaios na presença de várias concentrações molares de NaCl: 2,001% (6,21 wt%), 3,611% (10,84 wt%), 5,994% (17,14 wt%) e 8,014% (22,03 wt%). As simulações também foram realizadas usando os modelos CPA-eletrólitos e RKSA-Infochem. A Figura 3.18 apresenta os dados experimentais e as simulações realizadas através do modelo CPA-eletrólitos. A média dos erros relativos para este modelo foram de 3,76%, enquanto que o modelo RKSA-Infochem apresentou uma média de erros de 18,16% (Tabela A.9). Por causa destes erros elevados, optou-se por não plotar as curvas de simulação utilizando o modelo RKSA-Infochem na figura.

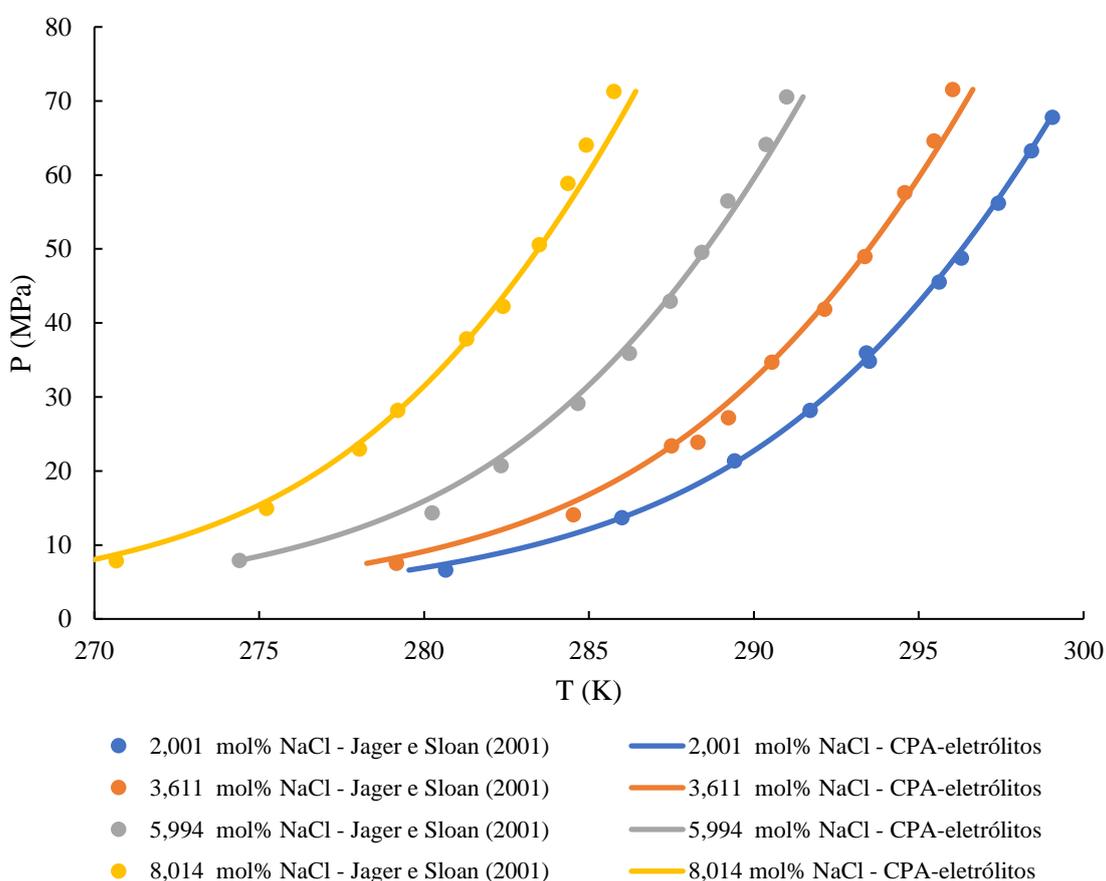


Figura 3.18: Dados experimentais e simulados de equilíbrios de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.

Mais recentemente, Hu *et al.* (2017a) realizaram experimentos de equilíbrio de hidratos de metano em altas concentrações de NaCl em água e em pressões de até 200 MPa. Foram também estudados os efeitos da precipitação salina na formação de hidratos, pois os autores observaram que, mesmo com precipitação, houve a formação de hidrato. Entretanto, a

supersaturação da solução tem alto potencial de inibição devido a fortes forças eletrostáticas entre os íons do sal e as moléculas de água, que diminuem bastante a taxa de formação de hidratos. Os experimentos foram realizados para cinco concentrações mássicas diferentes de NaCl: 12%, 23%, 26%, 27% e 30%. Novamente, as simulações termodinâmicas foram conduzidas com os modelos CPA-eletrólitos e RKSA-Infochem. Os dados experimentais e as simulações utilizando o modelo CPA-eletrólitos estão apresentados na Figura 3.19. Este modelo apresentou uma média de erros relativos de 12,66%, ao passo que o modelo RKSA-Infochem obteve uma média de erros de 79,35% em relação a estes dados experimentais (Tabela A.10). Por causa destes erros elevados, optou-se por não plotar as curvas de simulação utilizando o modelo RKSA-Infochem na figura.

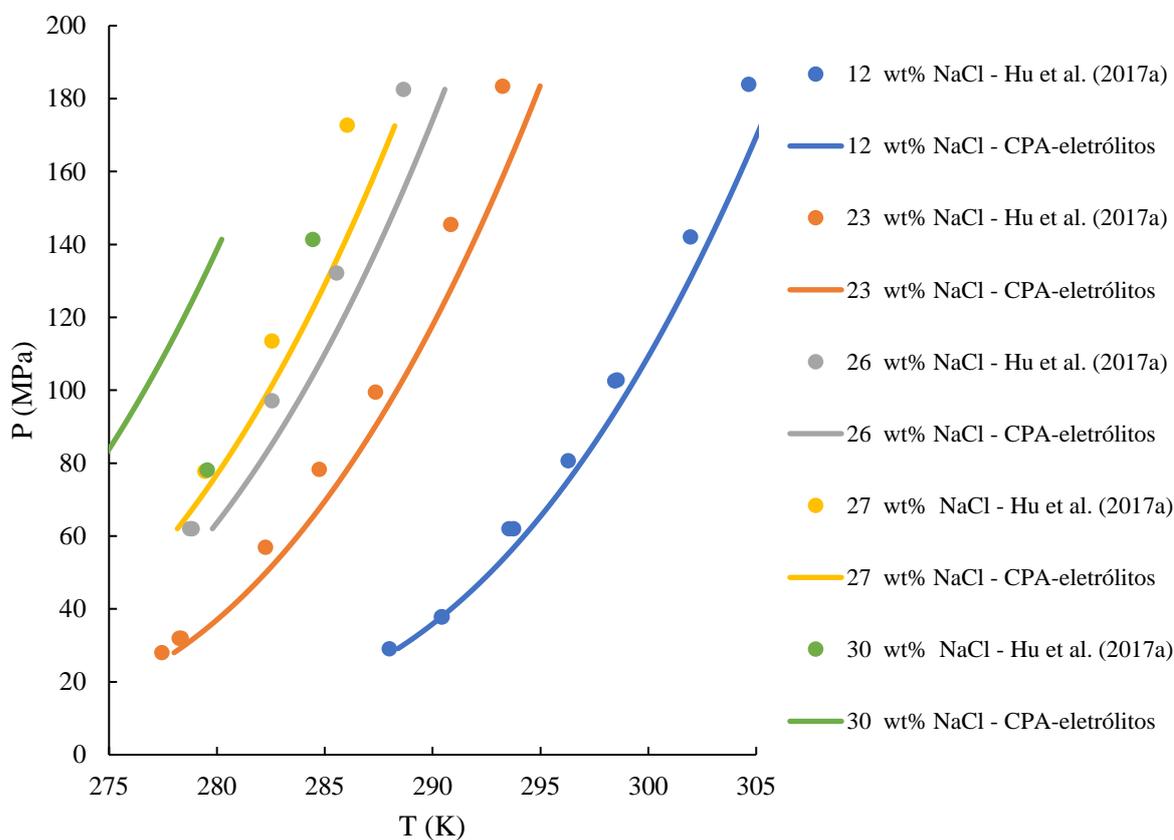


Figura 3.19: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.

Dholabai *et al.* (1993) realizaram ensaios de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas em uma célula de equilíbrio com volume variável, utilizando o método da “busca de pressão”. Os testes foram realizados em soluções aquosas eletrolíticas contendo NaCl, KCl e CaCl₂ e, também, em misturas entre estes sais, além de experimento com água pura e água do mar sintética contendo 8 componentes eletrólitos (NaCl,

KCl, KBr, Na₂SO₄, MgCl₂, CaCl₂, NaF, SrCl₂. Os intervalos de temperatura nos quais os ensaios foram realizados foram de 259 – 281 K e os intervalos de pressão variaram entre 0,9 a 4,1 MPa.

Foram realizadas simulações utilizando o modelo CPA-eletrólitos e o RKSA-Infochem para comparação com estes dados experimentais. Os resultados numéricos das simulações aplicando o modelo CPA-eletrólitos, mais uma vez, apresentaram os menores erros relativos para todos os casos testados, em razão que este modelo considera as contribuições de interações eletrostáticas para cada espécie salina na inibição de hidratos. As Tabelas A.11-A.14 apresentam os erros relativos para cada ponto experimental, em relação aos resultados simulados, e as médias dos erros relativos para cada conjunto de dados analisados.

As Figuras 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23 mostram os dados experimentais e os simulados (utilizando o modelo que melhor se ajustou, o CPA-eletrólitos) para: hidratos de dióxido de carbono em água pura e a água do mar sintética; solução aquosa eletrolítica contendo NaCl; soluções aquosas eletrolíticas contendo NaCl + KCl; e soluções eletrolíticas contendo NaCl + CaCl₂, respectivamente. As médias dos erros relativos para cada um destes conjuntos de dados foram: 1,80%, 4,83%, 3,28% e 5,97%.

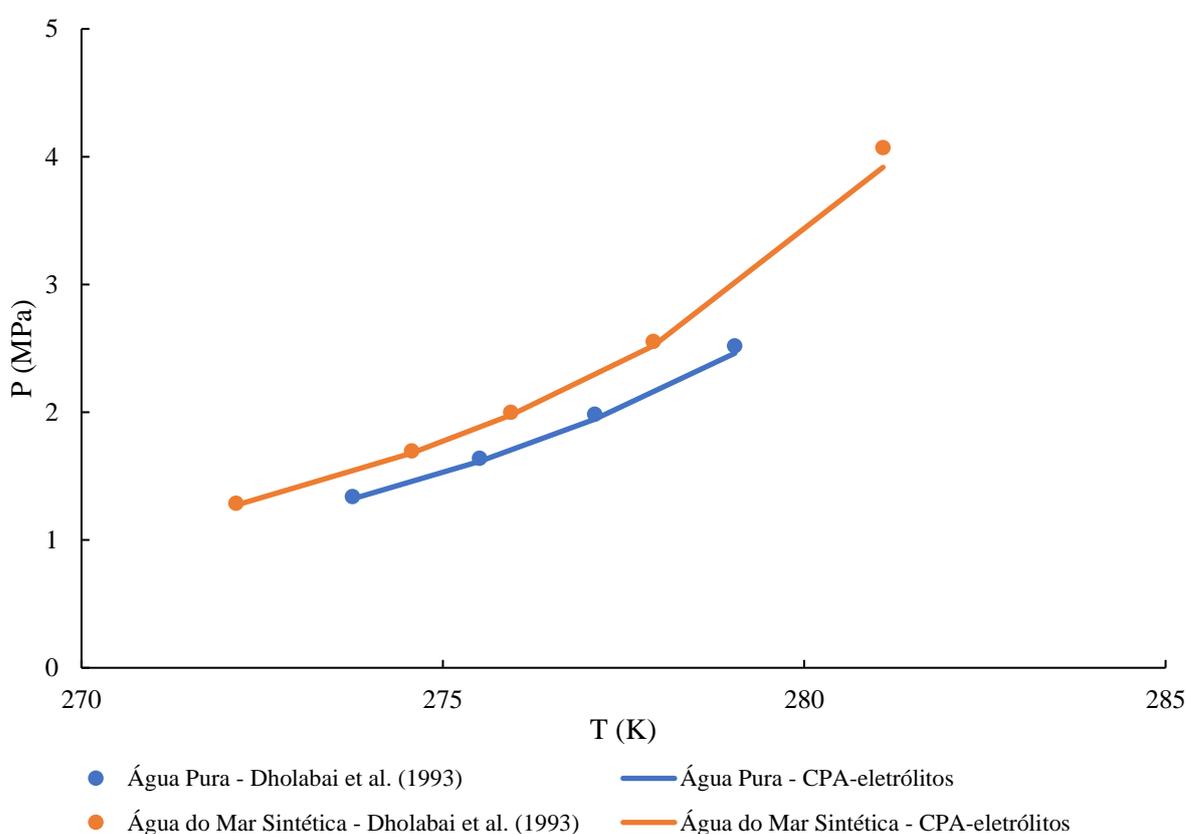


Figura 3.20: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água pura e em água do mar sintética.

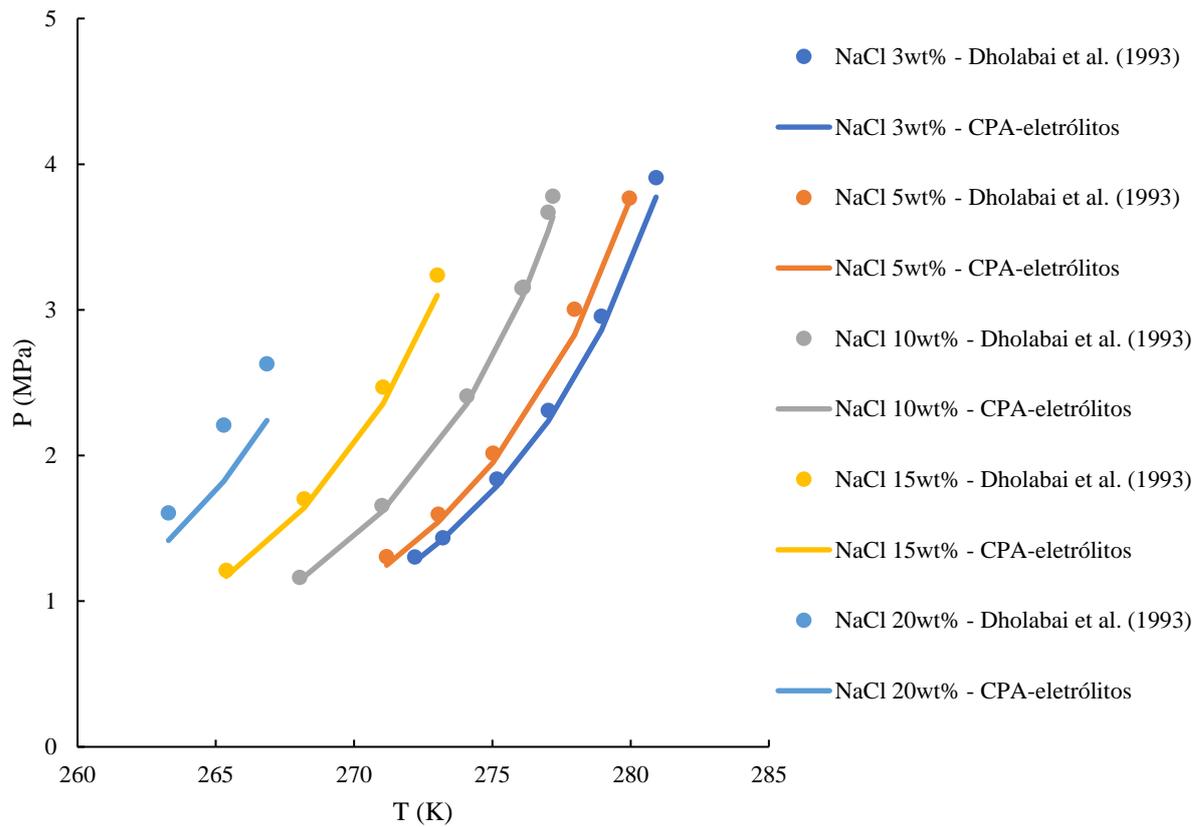


Figura 3.21: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.

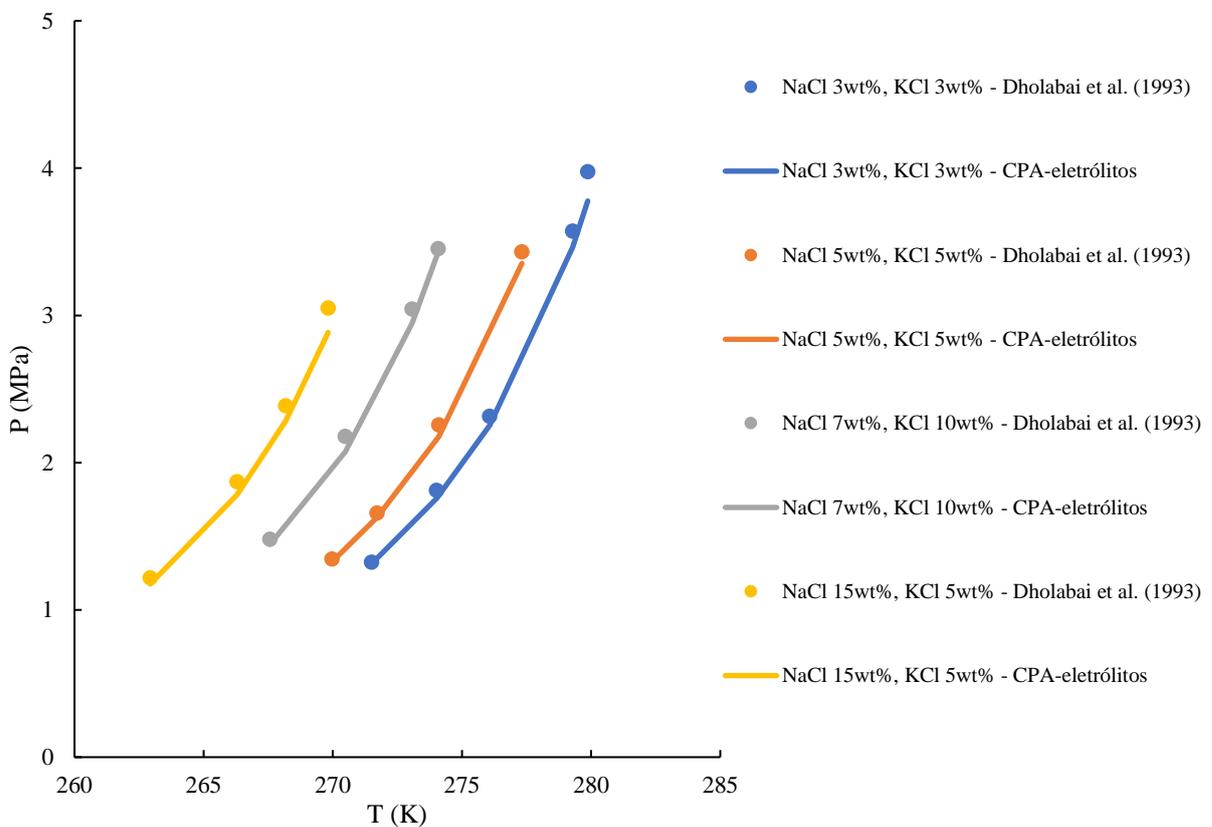


Figura 3.22: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e KCl.

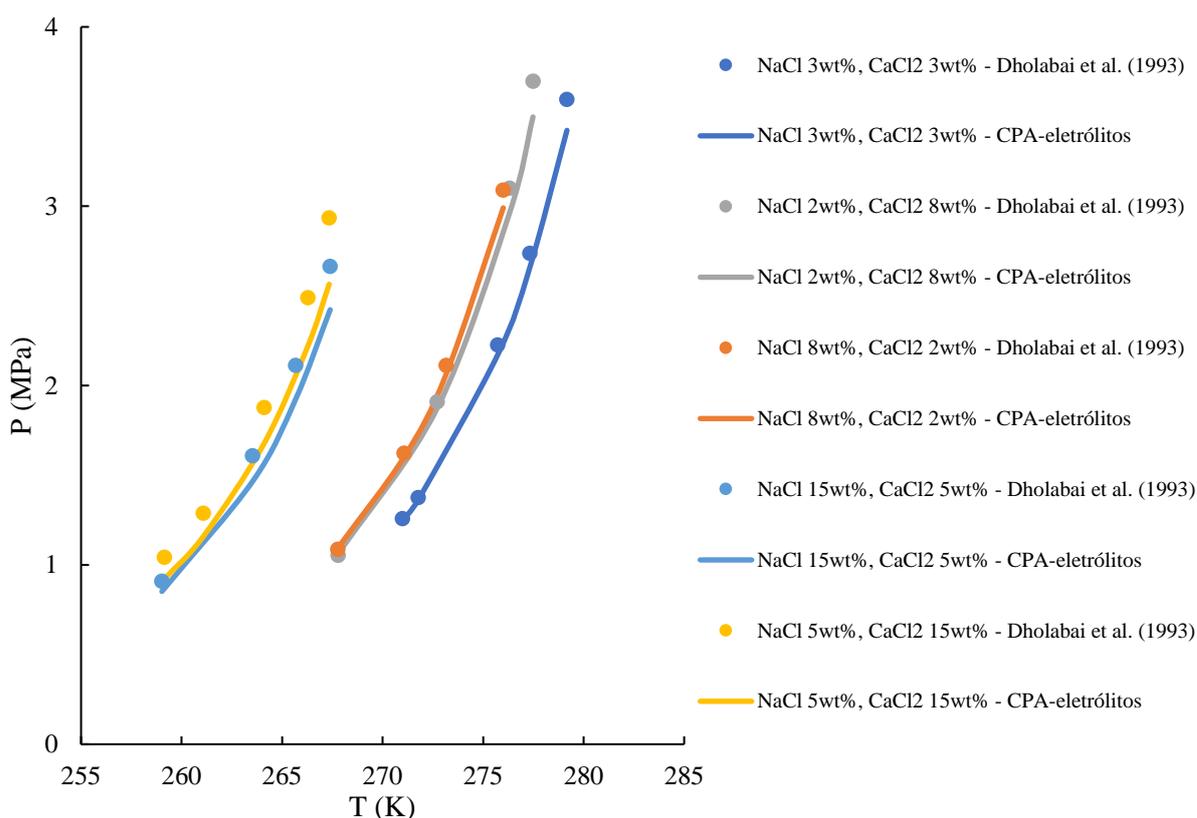


Figura 3.23: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl e CaCl₂.

Dholabai e Bishnoi (1994) executaram experimentos de condição de equilíbrio de hidratos em misturas de metano e dióxido de carbono em soluções aquosas eletrolíticas contendo NaCl, KCl e CaCl₂. Alguns experimentos foram realizados com composição de 80% em mol de metano e 20% em mol de dióxido de carbono, e outros com a composição equimolar entre os dois gases, ou seja, 50% em mol cada. O aparato e a metodologia experimental foram os mesmos utilizados por Dholabai *et al.* (1993). Os ensaios foram feitos no intervalo de temperatura de 262-285 K e no intervalo de pressão de 1,5-10,6 MPa.

Os resultados das simulações obtidos com o modelo CPA-Eletrólitos também provaram ter erros relativos menores do que com o RKSA-Infochem em relação aos dados experimentais, conforme apresentado nas Tabelas A.15-A.18.

As Figura 3.24, 3.25 e 3.26 ilustram os dados experimentais e os simulados, com o modelo CPA-eletrólitos, de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20% em mol) com: água pura; solução aquosa eletrolítica de NaCl; e soluções aquosas eletrolíticas contendo misturas de NaCl + CaCl₂, KCl + CaCl₂, NaCl + KCl e NaCl + KCl + CaCl₂, respectivamente. Para cada um destes conjuntos de dados, as médias dos erros relativos entre os dados experimentais e os simulados foram de 1,43%, 2,49% e 1,70%.

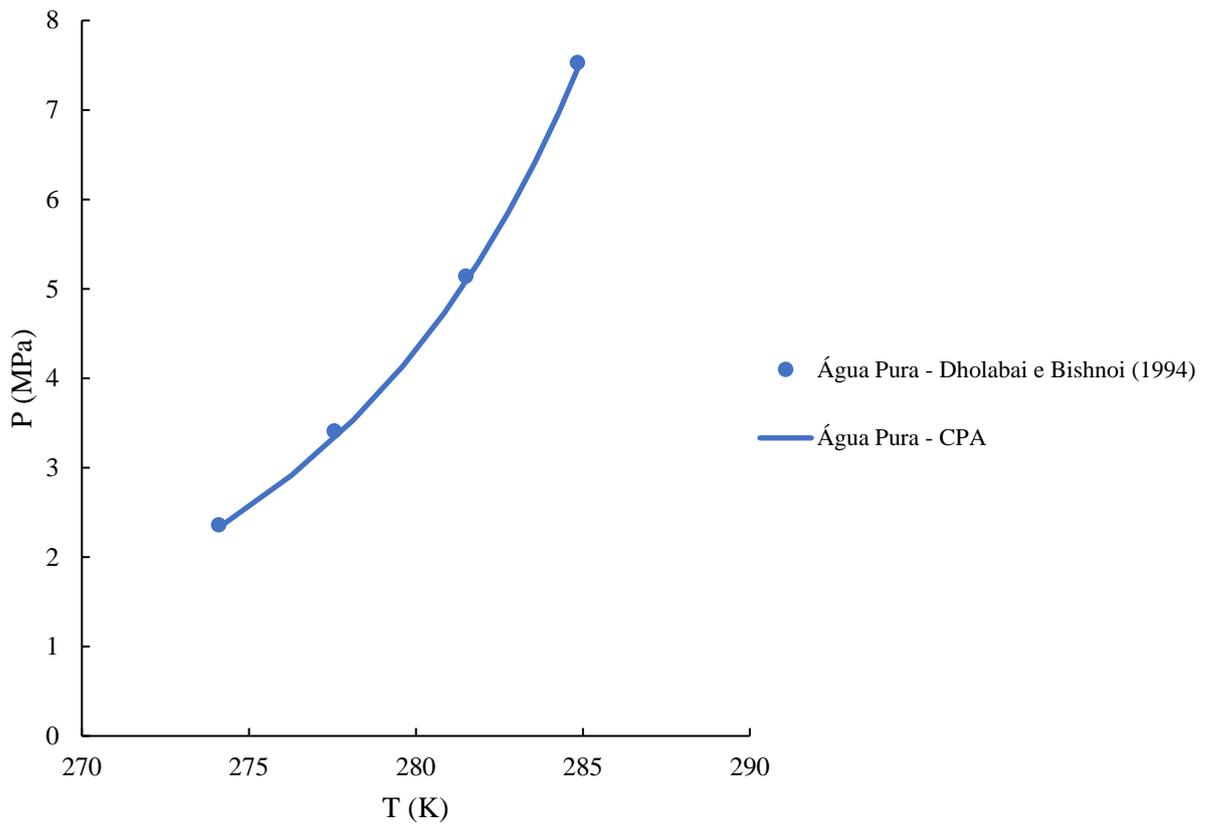


Figura 3.24: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em água pura.

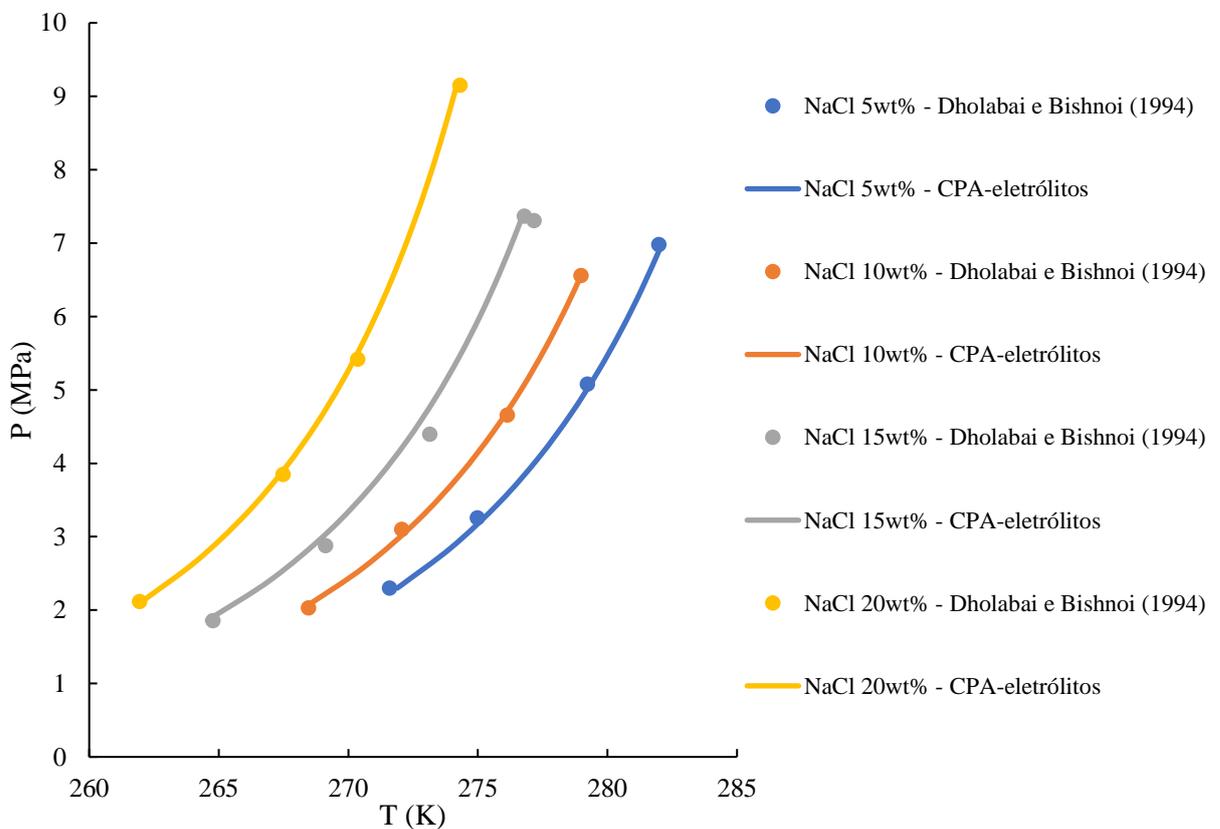


Figura 3.25: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl.

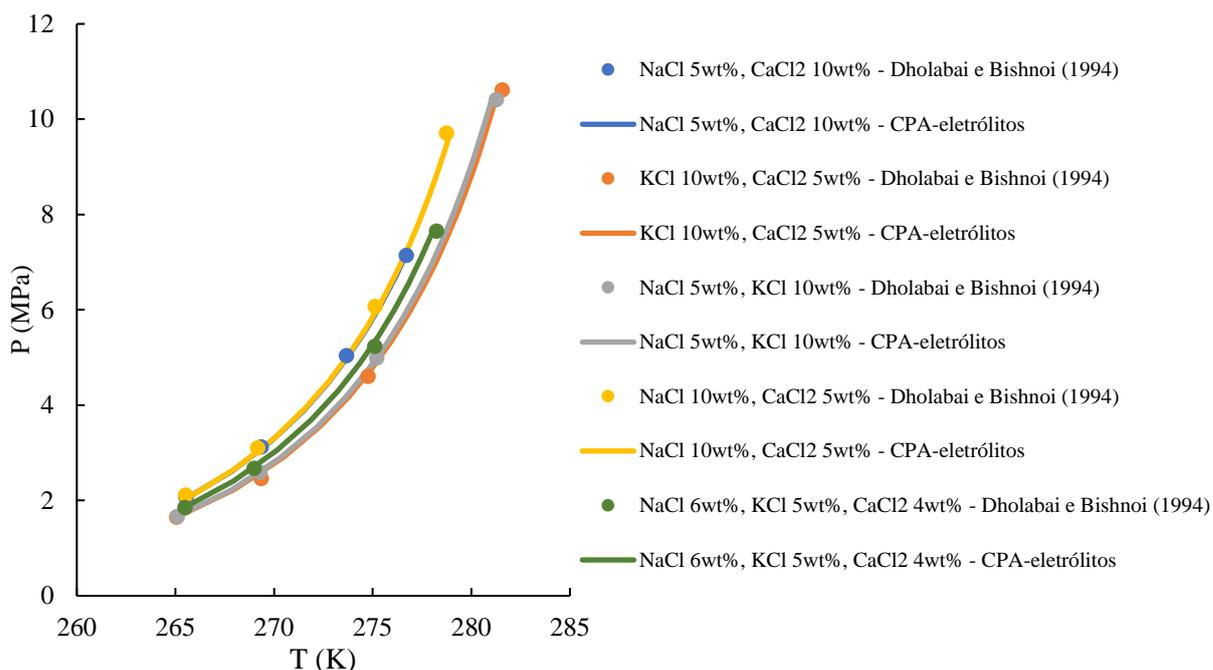


Figura 3.26: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl, KCl e CaCl₂.

A Figura 3.27 apresenta os dados experimentais e os simulados, com o modelo CPA-eletrólitos, de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50% em mol) em soluções aquosas eletrolíticas contendo misturas de NaCl + CaCl₂, NaCl + KCl e NaCl + KCl + CaCl₂. Para este conjunto de dados, a média do erro relativo entre os dados experimentais e os simulados foi de 3,67%.

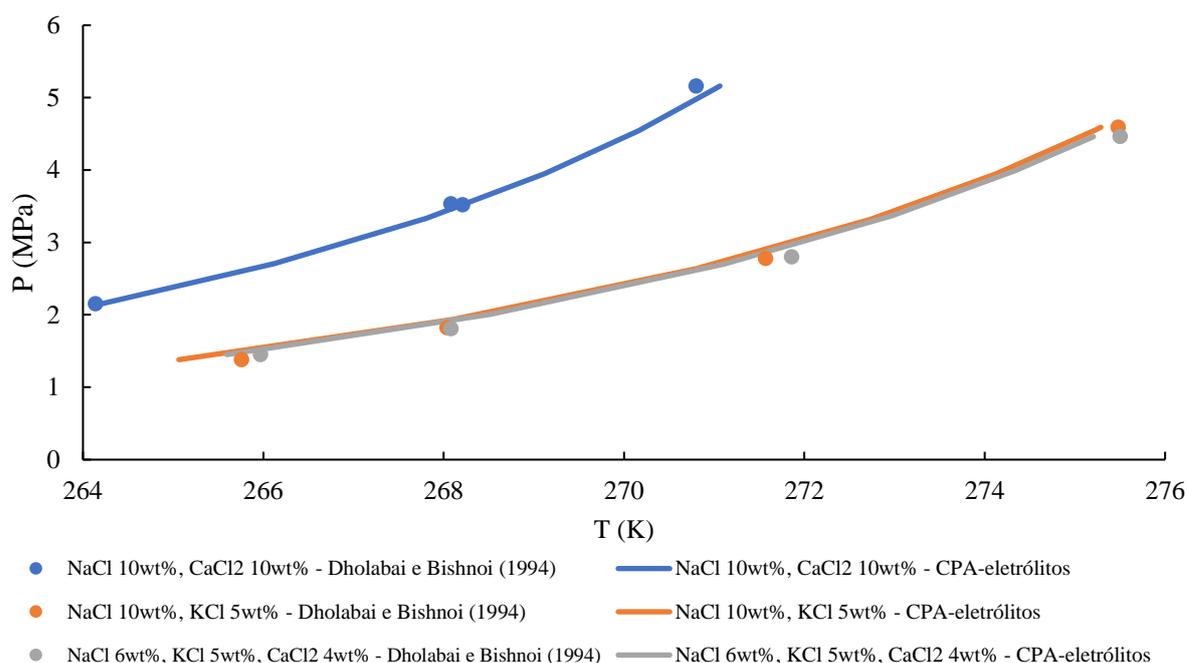


Figura 3.27: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl, KCl e CaCl₂.

Zheng *et al.* (2020) realizaram experimentos com o intuito de estudar o comportamento de fases de hidratos, em misturas de metano e dióxido de carbono em soluções aquosas de cloreto de sódio a altas pressões em célula PVT, utilizando o método de procura de pressão isocórico. Foram realizados ensaios em duas misturas de gases: i) Mistura 1: CH₄/CO₂ (21%/79% em mol) em solução aquosa de NaCl (3,5% em massa); e ii) Mistura 2: CH₄/CO₂ (29%/71% em mol) em solução aquosa de NaCl (5% em massa).

As simulações realizadas apontaram que a Mistura 1 (Figura 3.28) apresentou um melhor ajuste com o modelo CPA-eletrólitos, com uma média de erros relativos de 4,09% (Tabela A.19). Contudo, para a Mistura 2 (Figura 3.29), o modelo RKSA-Infochem se adequou melhor aos dados experimentais, apresentando uma média de erros de 2,27% (Tabela A.20). Reforçando, mais uma vez, a teoria que a EDE CPA consegue modelar melhor os efeitos de solubilidade do CO₂ na água e garante uma maior confiabilidade, para cálculo de equilíbrio de hidratos em sistemas que contém aproximadamente 100% de CO₂ em água.

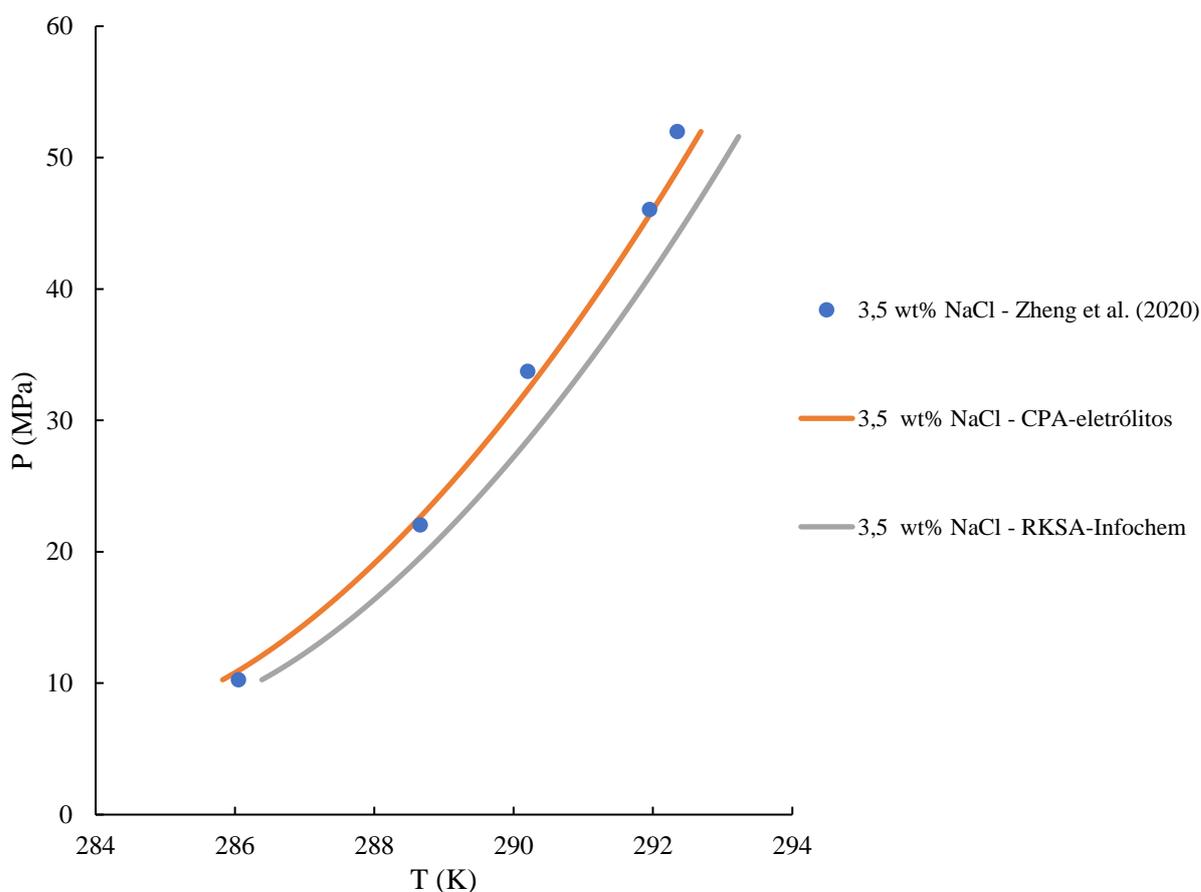


Figura 3.28: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (21%/79%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl (3,5%).

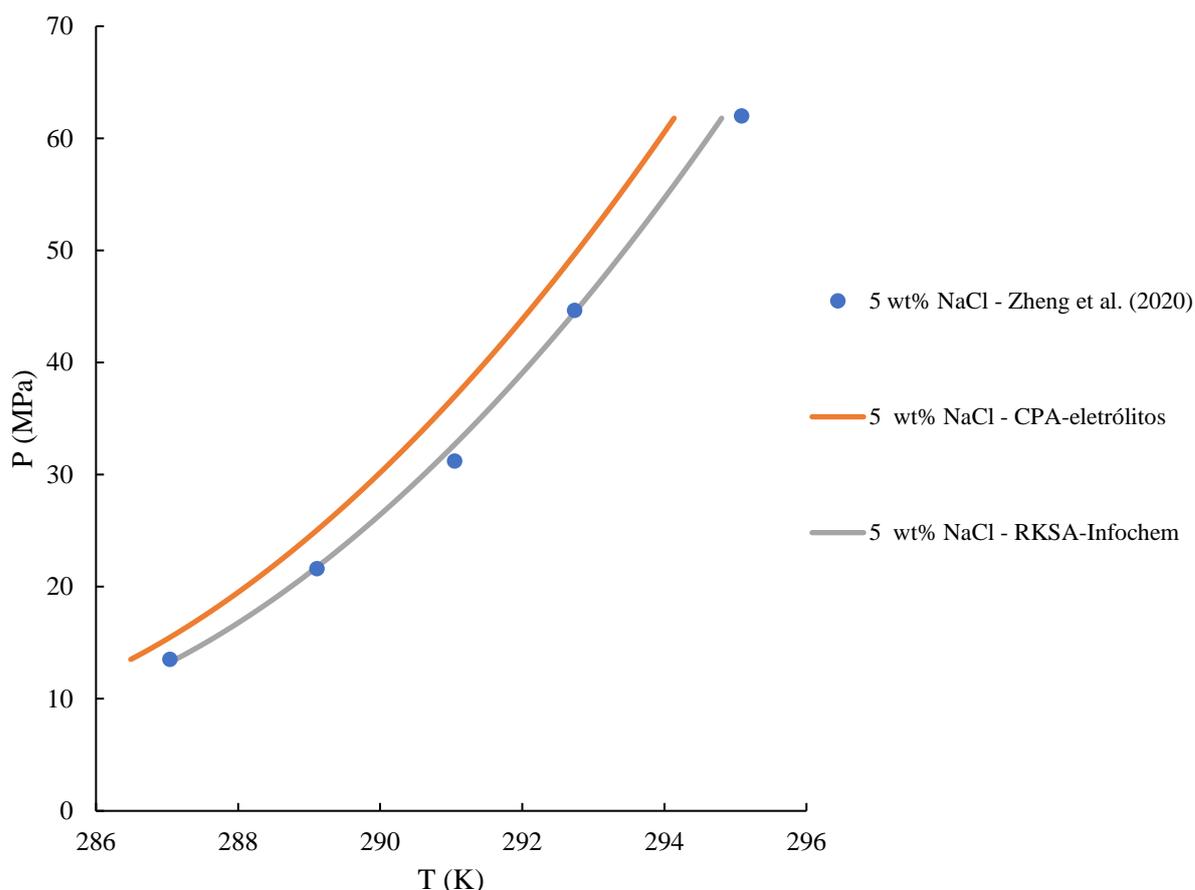


Figura 3.29: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (29%/71%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl (5%).

3.2.3 Soluções aquosas eletrolíticas + gases + inibidores termodinâmicos de hidratos

Ng e Robinson (1985) realizaram experimentos para estudo de equilíbrio de hidratos de metano/água e dióxido de carbono/água na presença de metanol (10% e 20%, em relação à massa da água), em uma célula isocórica. Os testes foram conduzidos em temperaturas de -10 °C a 17 °C e em pressões de 0,8 a 20 MPa.

A Figura 3.30 apresenta os resultados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/água na presença de metanol. Observa-se que as curvas simuladas utilizando o modelo CPA, se ajustaram melhor aos dados experimentais, resultando 3,24% de média dos erros relativos, contra 7% em relação ao modelo RKSA (Tabela A.21). De acordo com o guia de modelos e propriedades físicas do *MultiflashTM* (Infochem/KBC, 2014), os parâmetros de interação para o modelo CPA foram adicionados para substâncias como metanol e MEG, ou seja, provavelmente os dados experimentais dos autores discutidos foram utilizados para calibrar as curvas de simulação apresentadas, o que explicaria este bom ajuste.

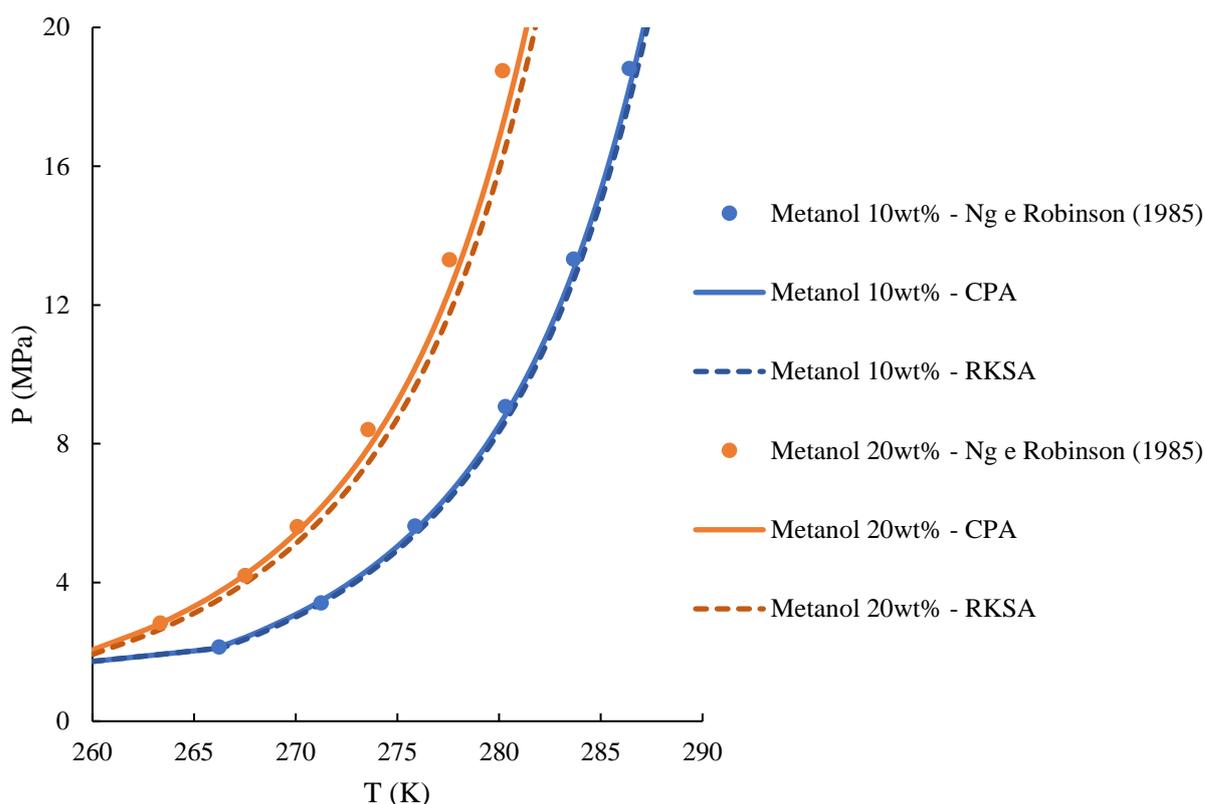


Figura 3.30: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em água contendo metanol;

Ao se tratar de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono/água, existe um ponto quádruplo localizado em 283 K e 4,499 MPa, que corresponde à mudança brusca de inclinação para equilíbrio de hidratos entre estes componentes. Esta interseção divide o equilíbrio líquido-vapor do CO_2 em região inferior (CO_2 em estado de vapor) e região superior (CO_2 em estado líquido) (SLOAN JR. E KOH, 2007). Ao adicionar inibidores termodinâmicos à mistura, este ponto quádruplo diminui em temperatura e pressão, conforme exibido na Figura 3.31.

As simulações realizadas com a EDE CPA resultaram em média dos erros relativos de 76,41%, e de 114,46% para a EDE RKSA (Tabela A.22). Como as curvas, aparentemente, ficaram próximas dos pontos experimentais em relação à temperatura, decidiu-se calcular o desvio absoluto de temperatura entre os modelos e os pontos experimentais, como forma de realizar uma avaliação diferente de comparação. Os resultados foram de 1,58 K de desvio absoluto médio para a CPA e 2,26 K para a RKSA, ou seja, mesmo com parâmetros de interação adicionados para esta primeira equação, este modelo ainda não consegue representar com segurança os dados experimentais envolvendo CO_2 e metanol, além de não conseguir representar com confiabilidade a mudança de fase ocorrida, entre 3 e 4 MPa, o que pode ter relação com a solubilidade, dissolução e interações químicas destes componentes com a água.

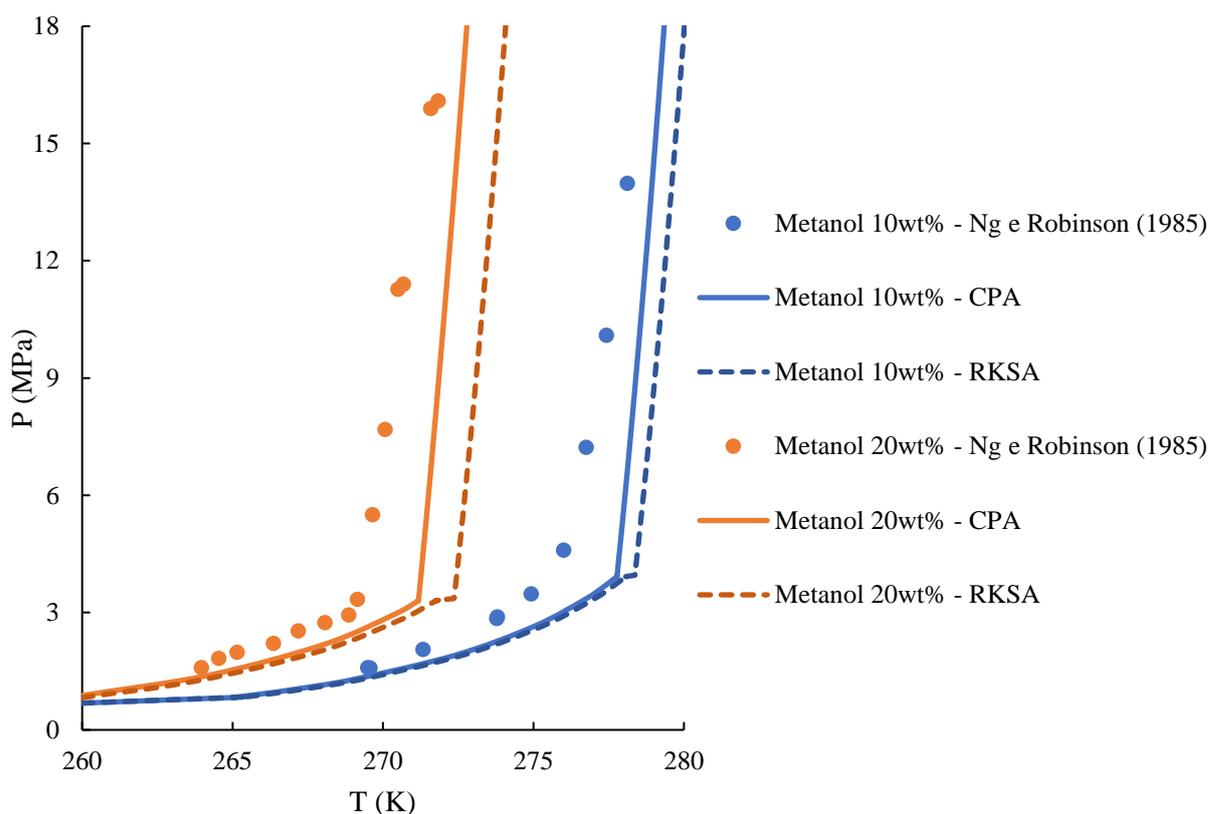


Figura 3.31: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo metanol.

Lafond *et al.* (2012) estudaram o equilíbrio de hidratos de metano na presença de metanol e NaCl. Seus testes foram realizados em um calorímetro por varredura diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimeter*), em intervalo de pressão de 7 a 20 MPa. Primeiramente, foi realizado teste com água pura para comparar os resultados obtidos com resultados da literatura. Posteriormente, foi preparada uma solução aquosa que continha inicialmente 3,5% em massa de NaCl em sua composição, sendo diluída em outras três soluções com 5%, 10% e 20% em massa de metanol para os testes restantes.

Os resultados experimentais obtidos pelos autores podem ser vistos na Figura 3.32, juntamente com as curvas simuladas através do modelo RKSA-Infochem. Como este trabalho utilizou um método experimental diferente para encontrar a temperatura de equilíbrio de hidratos, visto que a pressão foi pré-estabelecida e há uma busca por temperatura, foram calculados os desvios absolutos de temperatura entre a obtida experimentalmente e a teórica calculada por meio do modelo. O modelo RKSA-Infochem apresentou uma média de desvio absoluto de temperatura de 0,31 K, enquanto para o modelo CPA-eletrólitos este valor foi de 0,41 K (Tabela A.23). Os autores também forneceram estes desvios calculados através de outro simulador chamado CSMGem, sendo a média de 0,34 K de desvio absoluto.

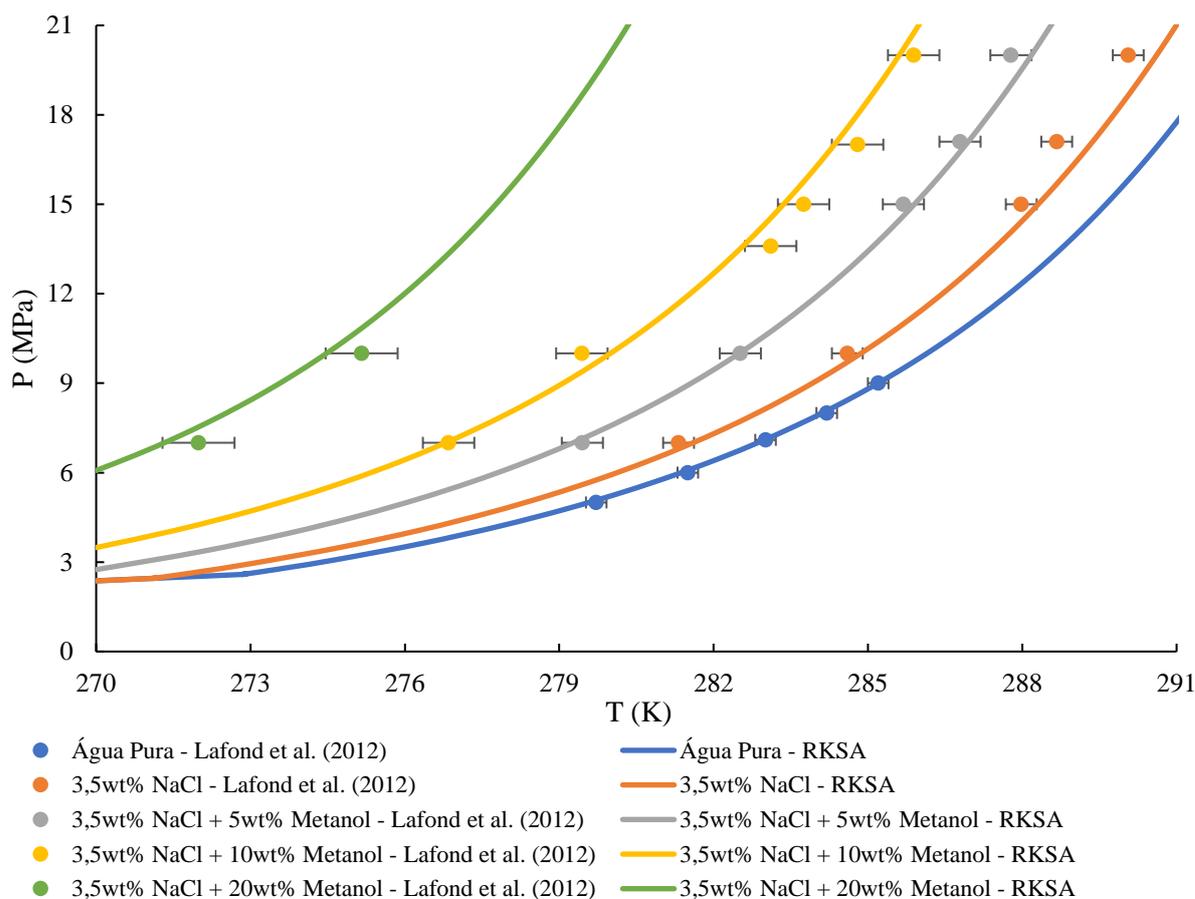


Figura 3.32: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em solução eletrolítica de NaCl contendo metanol.

Jager *et al.* (2002) determinaram experimentalmente a estabilidade de hidratos de metano em soluções com cloreto de sódio com metanol através de espectroscopia Raman, com valores de pressão atingindo até 70 MPa. Foram realizados 8 ensaios experimentais com concentrações molares de 2% e 4% de NaCl (6,209% e 11,907% em massa, respectivamente) e concentrações mássicas de metanol de 10%, 20%, 30% e 40%.

A Figura 3.33 ilustra os resultados experimentais para concentração de NaCl de 2% e concentrações de metanol de 10% a 40%, e as curvas simuladas através do modelo CPA-eletrólitos, tendo uma média de erros relativos de 11,27% (Tabela A.24). Já na Figura 3.34 estão os dados experimentais para a concentração de 4% de NaCl, mantendo as concentrações de metanol de 10% a 40%. O modelo CPA-eletrólitos também se ajustou melhor a estes dados experimentais, com uma média de 6,84% de erro relativo (Tabela A.25). Para estes casos, e conforme já discutido a partir dos resultados mostrados na Figura 3.30, além dos parâmetros de interação para metanol, o modelo também foi calibrado com parâmetros de interação que contabilizam a inibição por meio de sais, o que justifica o melhor ajuste observado ao adicionar estes dois componentes em água.

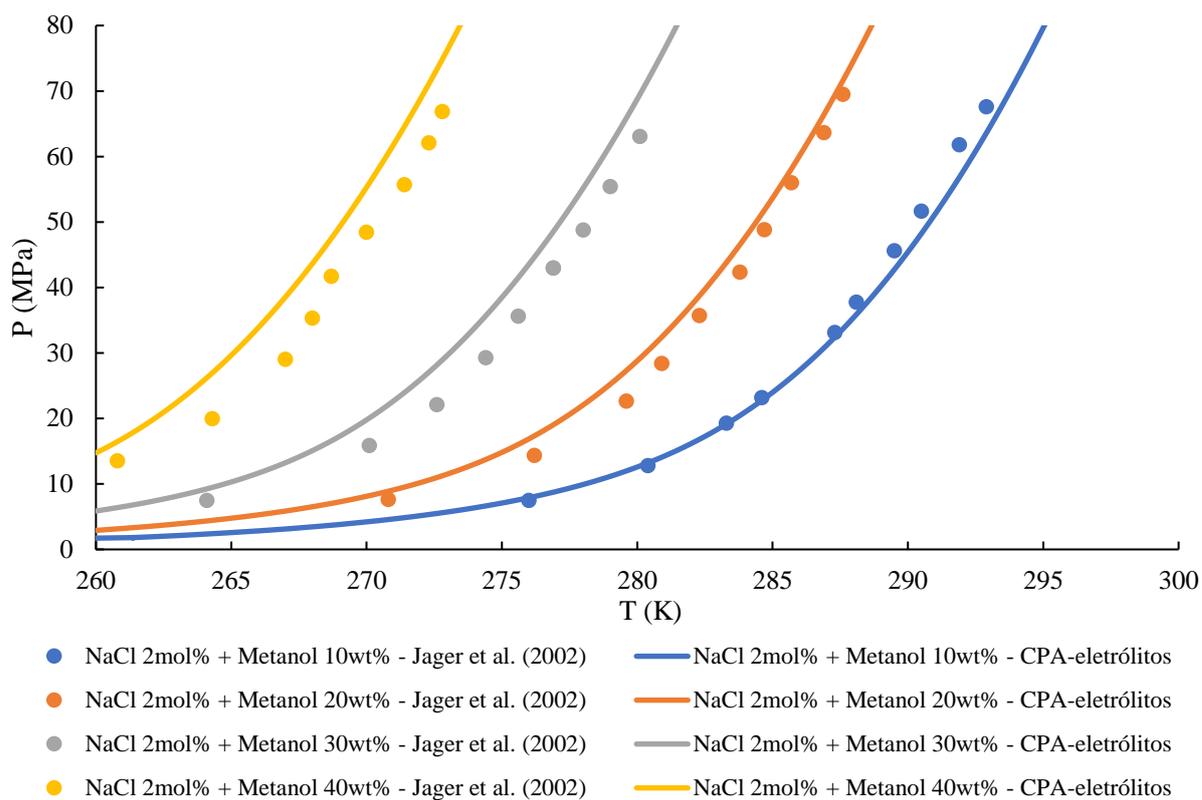


Figura 3.33: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em solução eletrolítica de NaCl (2%) contendo metanol.

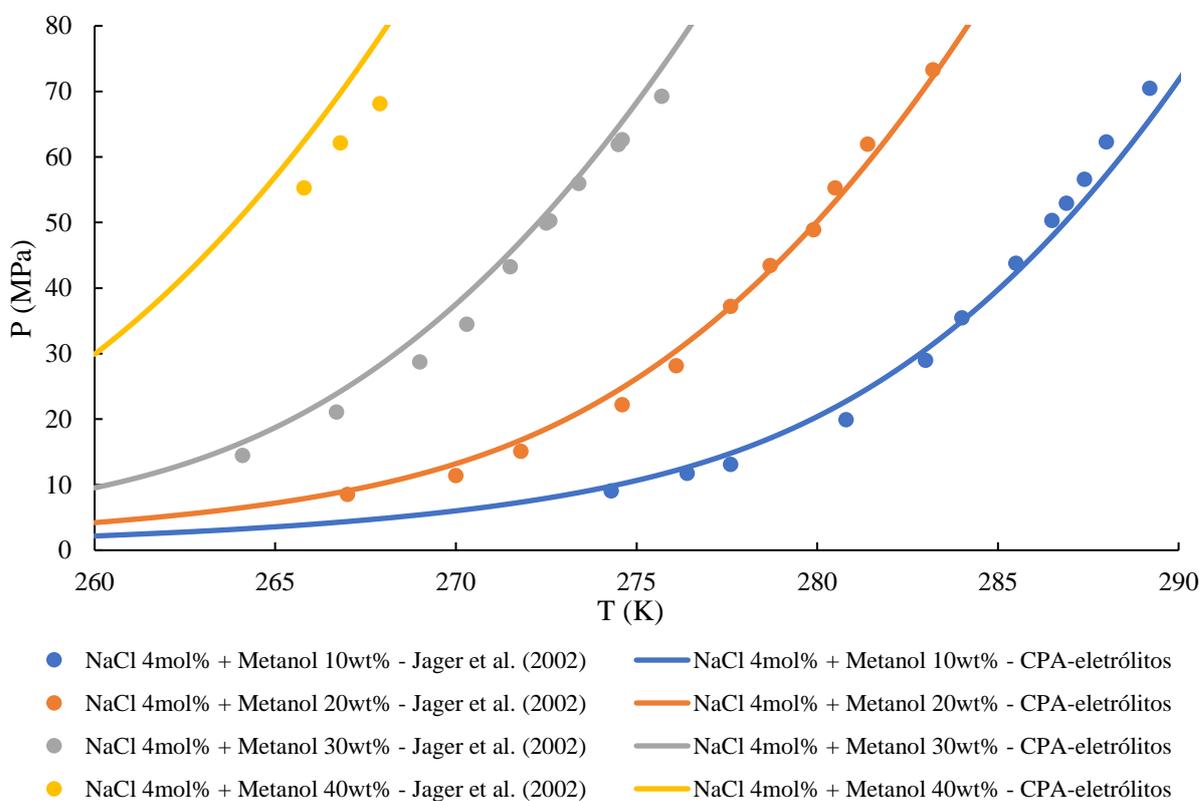


Figura 3.34: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em solução eletrolítica de NaCl (4%) contendo metanol.

Dholabai *et al.* (1997) examinaram as condições de equilíbrios de hidratos de misturas de metano e dióxido de carbono em água, na presença de eletrólitos (NaCl, CaCl₂ e KCl), metanol e monoetilenoglicol (MEG). Os experimentos foram realizados em intervalo de temperatura de 264 a 282 K e em intervalo de pressão de 1,5 a 10,4 MPa, dentro de uma célula de safira de volume variável.

A Figura 3.35 apresenta os resultados experimentais dos autores, para o equilíbrio de hidratos do gás que tinha como composição: metano/dióxido de carbono (80%/20% em mol), em misturas de água e metanol (10% e 20%, em relação à massa da água). Os resultados simulados, utilizando ambas EDEs RKSA e CPA, se ajustaram bem em relação aos dados experimentais, com médias de erros relativos de 2,38% e 2,77%, respectivamente (Tabela A.26).

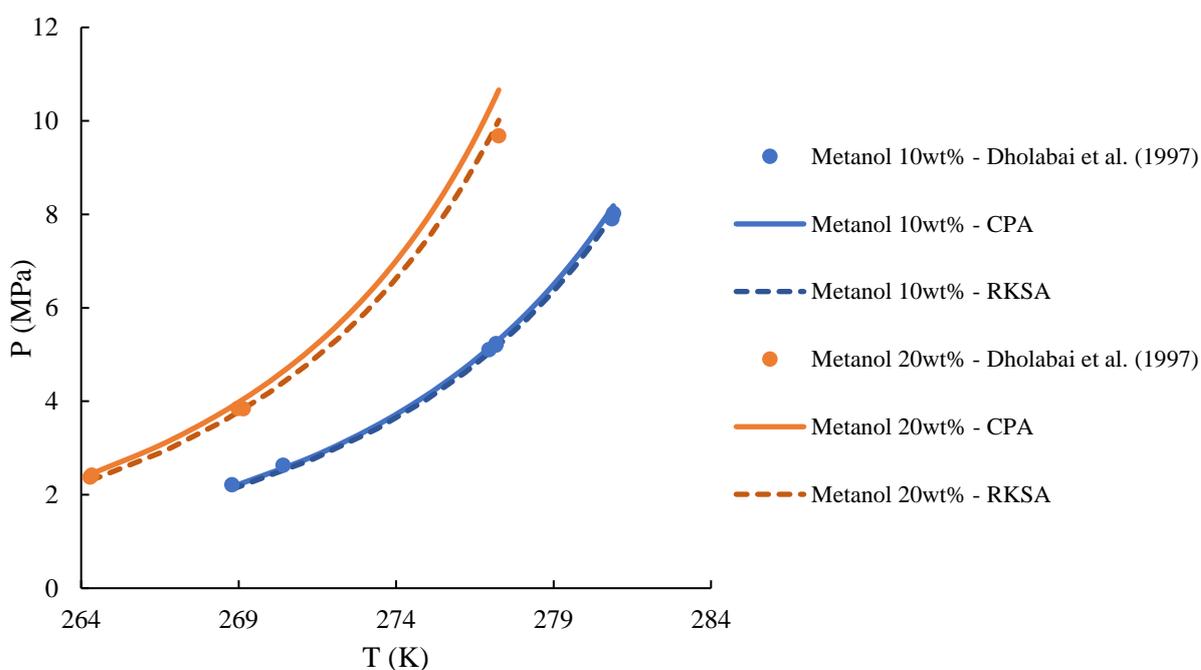


Figura 3.35: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em água contendo metanol.

Para esta mesma composição de gás, as Figuras 3.36 e 3.37 ilustram o equilíbrio de hidratos na presença de eletrólitos na água, além do metanol. Para estes casos, o modelo CPA-eletrólitos (curvas simuladas nas figuras) mostrou um ajuste superior em relação ao RKSA-Infochem, pelo mesmo motivo discutido em relação à Figura 3.33. Para os dados experimentais da Figura 3.36, a média de erros relativos foi de 8,60%, para a CPA, e de 20,81%, para a RKSA (Tabela A.27). Em relação aos dados da Figura 3.37, os erros foram de 8,24%, para a CPA, contra 20,16%, da RKSA (Tabela A.28).

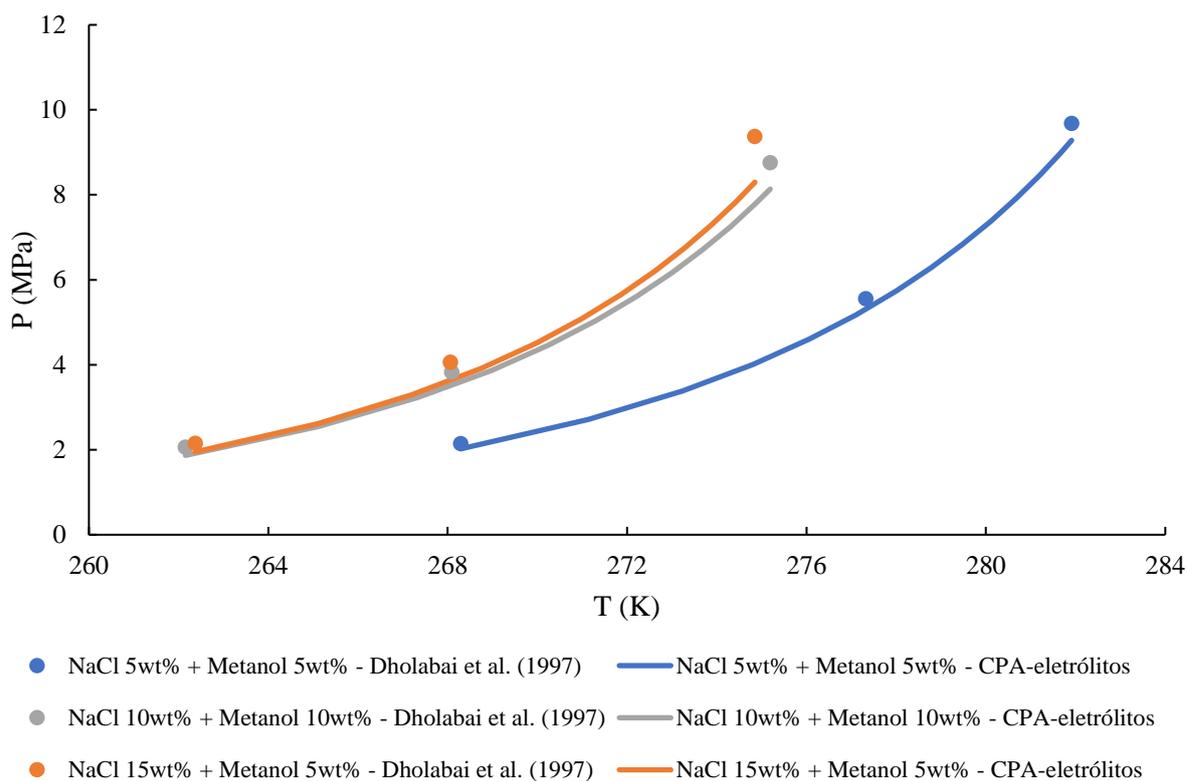


Figura 3.36: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl contendo metanol.

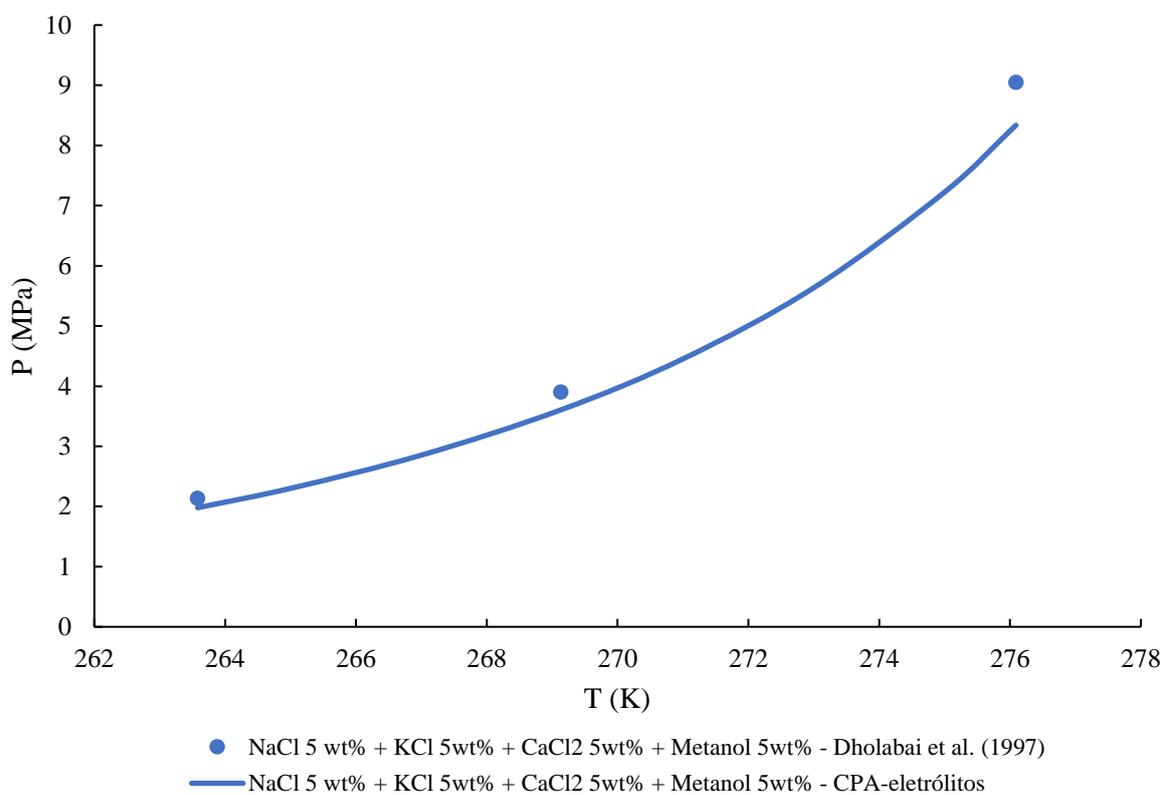


Figura 3.37: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl + KCl + CaCl₂ contendo metanol.

As simulações realizadas de equilíbrio de hidratos para um gás com composição de metano/dióxido de carbono (50%/50% em mol) em água e metanol (20% em massa), utilizando as EDEs CPA e RKSA apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, com erros menores que 10%, para ambos os casos (Tabela A.29). Estes dados experimentais e as simulações estão representados na Figura 3.38.

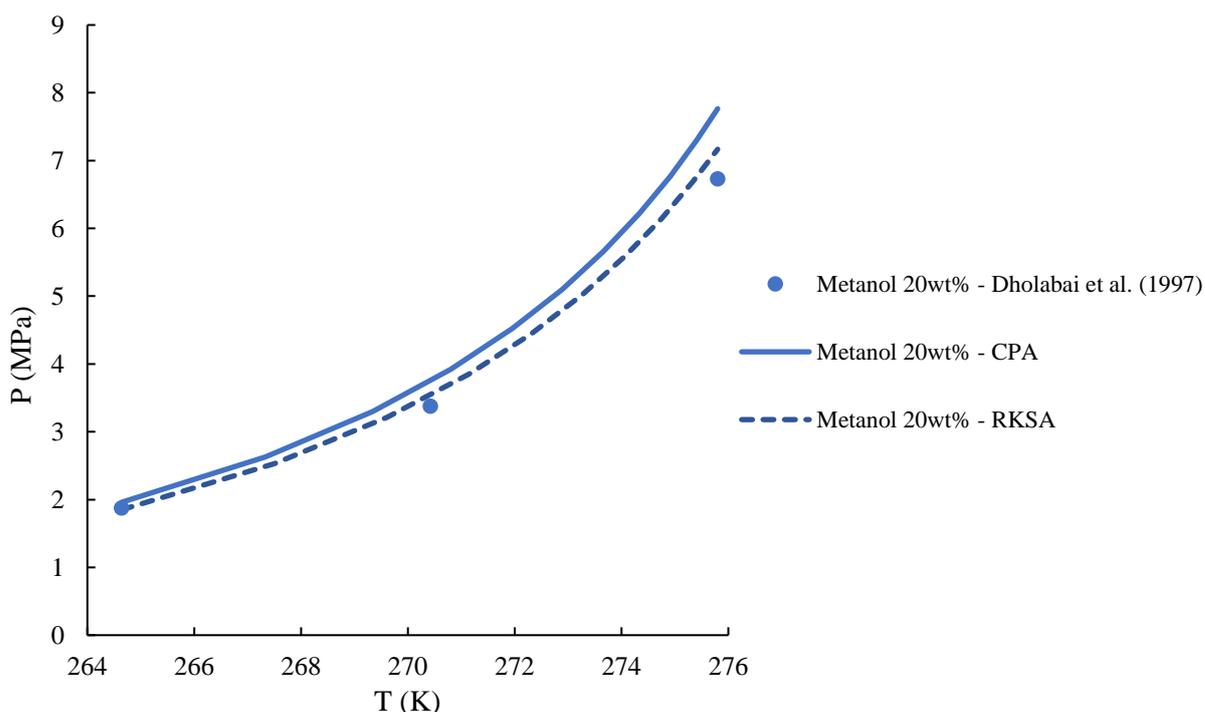


Figura 3.38: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em água contendo metanol.

Nas simulações do equilíbrio de hidratos para este gás, com composição de metano/dióxido de carbono (50%/50%), quando misturados em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl contendo metanol (Figura 3.39) e a solução aquosa eletrolítica de NaCl + KCl + CaCl₂ com metanol (Figura 3.40), a CPA-eletrólitos se ajustou melhor em relação aos dados experimentais. Porém, os erros médios observados foram considerados altos, de 13,27% para o primeiro conjunto de dados, e 16,52% para o segundo conjunto de dados (curvas apresentadas nas figuras). Estes altos erros podem ter origem devido às altas concentrações de substâncias que reagem com a água (50% em mol de CO₂, 5 e 10% em massa de NaCl, e 10 e 15% em massa de metanol), fazendo com o modelo de atividade aquosa não consiga contabilizar a sinergia destas misturas em altas concentrações. Além disso, só existem dois pontos experimentais na Figura 3.40, o que gera menor confiabilidade de ajuste, também. Quando utilizada a RKSA-Infochem, os valores médios de erros ficaram acima de 30% (Tabelas A.30 e A.31).

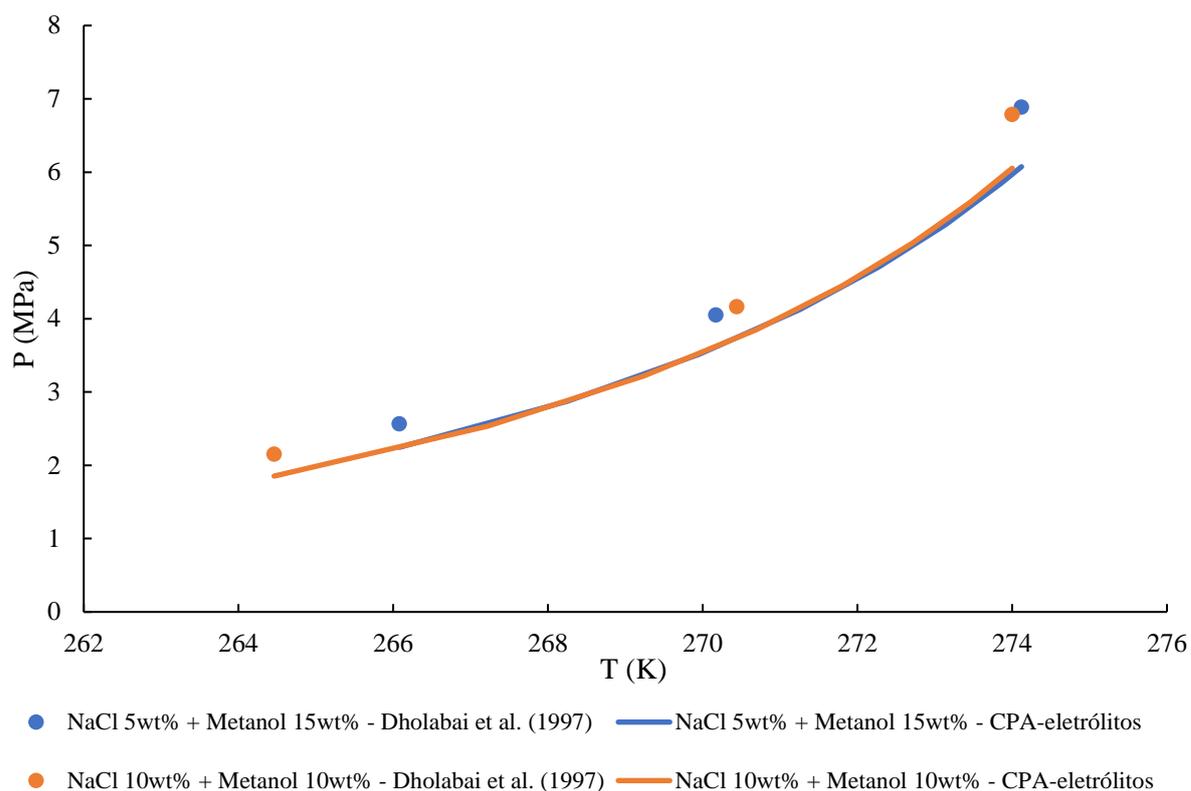


Figura 3.39: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em soluções aquosas eletrolíticas de NaCl contendo metanol.

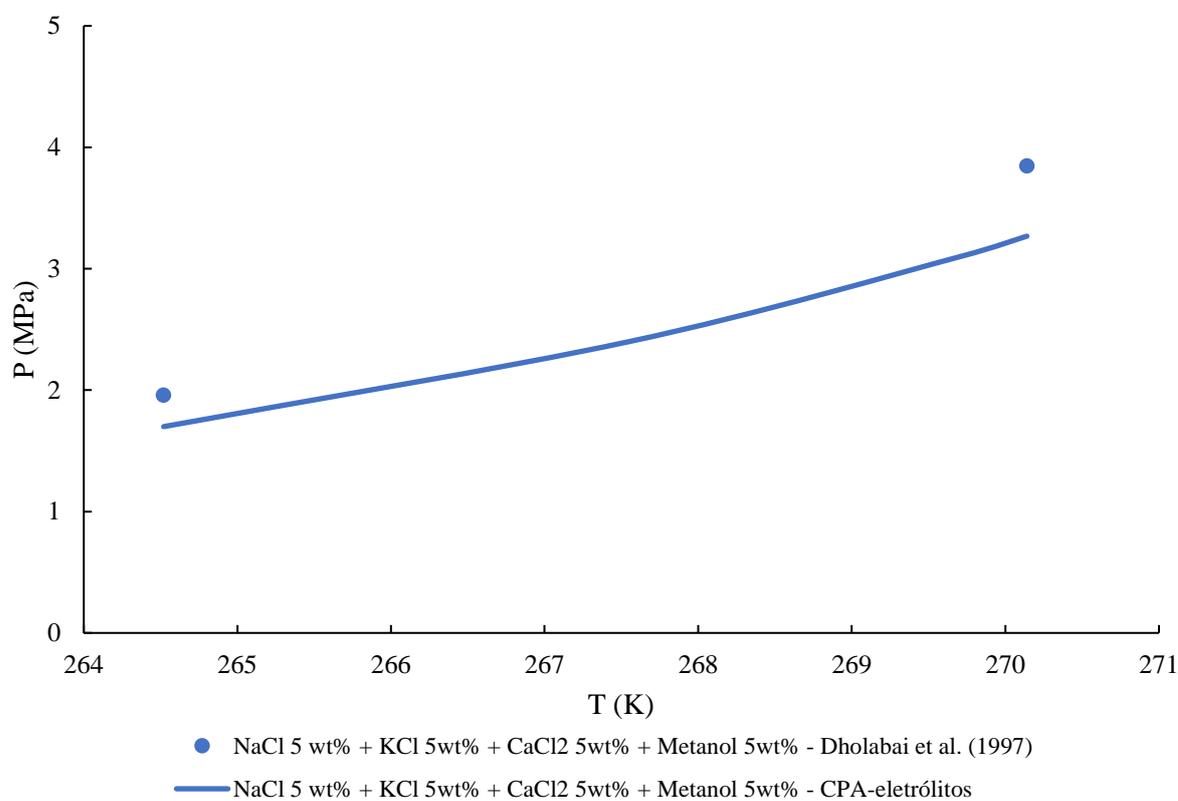


Figura 3.40: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (50%/50%) em solução aquosa eletrolítica de NaCl + KCl + CaCl₂ contendo metanol.

Neste trabalho também foram realizados experimentos utilizando monoetilenoglicol (MEG) como inibidor em solução aquosa para formação de hidratos de metano/dióxido de carbono em composição molar 80%/20%. A Figura 3.41 apresenta os dados experimentais para porcentagens de MEG de 10% e 30% em relação à massa da água, e as curvas simuladas com os modelos CPA e RKSA. Em geral, ambas as EDEs CPA e RKSA apresentaram bons ajustes, sendo as médias de erros relativos de 4,68% e 2,14%, respectivamente (Tabela A.32).

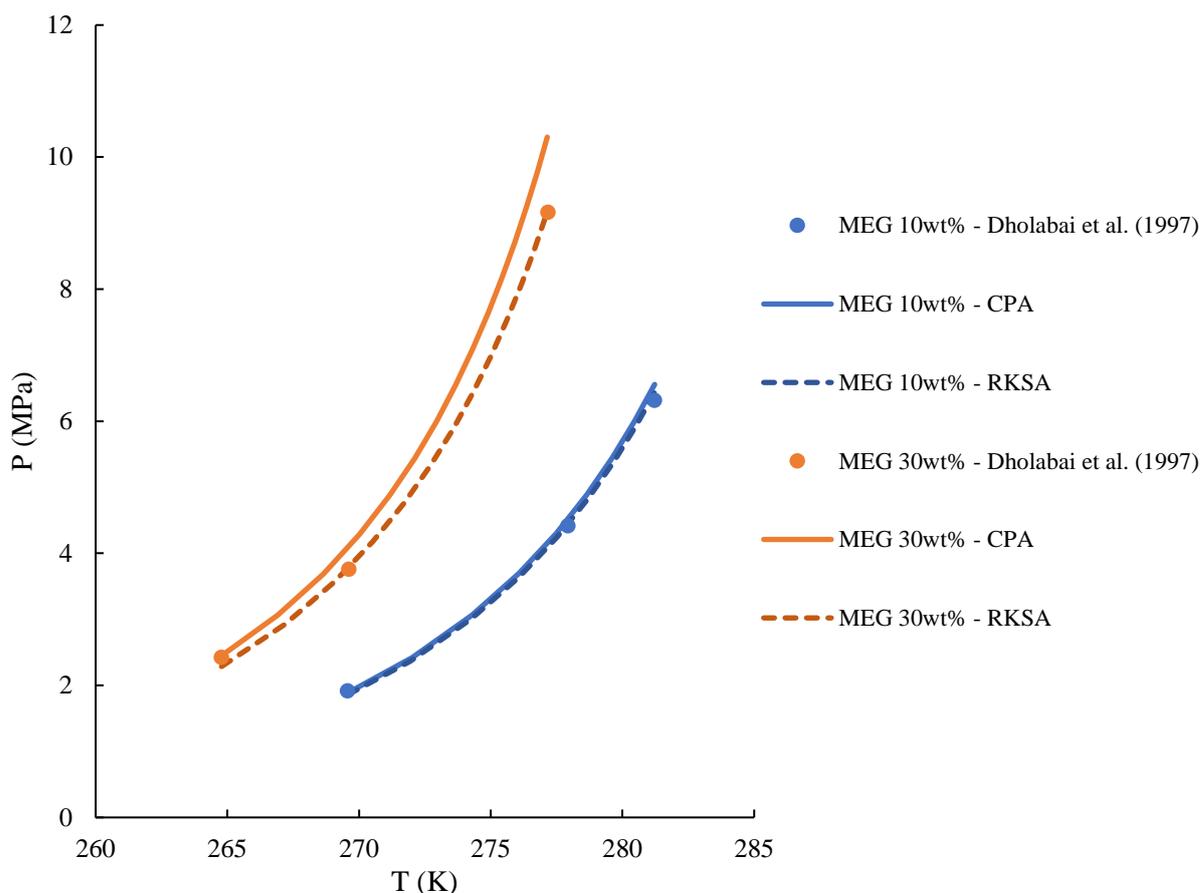


Figura 3.41: Dados experimentais e simulados de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) em água contendo MEG.

Por sua vez, para os experimentos em que eletrólitos de CaCl_2 e $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ foram adicionados em soluções aquosas contendo MEG, para o gás com composição molar de metano/dióxido de carbono (80%/20%), o modelo da CPA-eletrólitos se ajustou melhor aos dados experimentais, com uma média de erros de 4,46%, frente a 11,40% da RKSA-Infochem (Tabela A.33). Visto que, os parâmetros de interação para os inibidores termodinâmicos MEG e componentes salinos no modelo CPA-eletrólitos, foram calibrados e ajustados a partir de dados experimentais existentes na literatura. Na Figura 3.42 estão ilustrados estes dados experimentais e as curvas simuladas utilizando o modelo que melhor se ajustou.

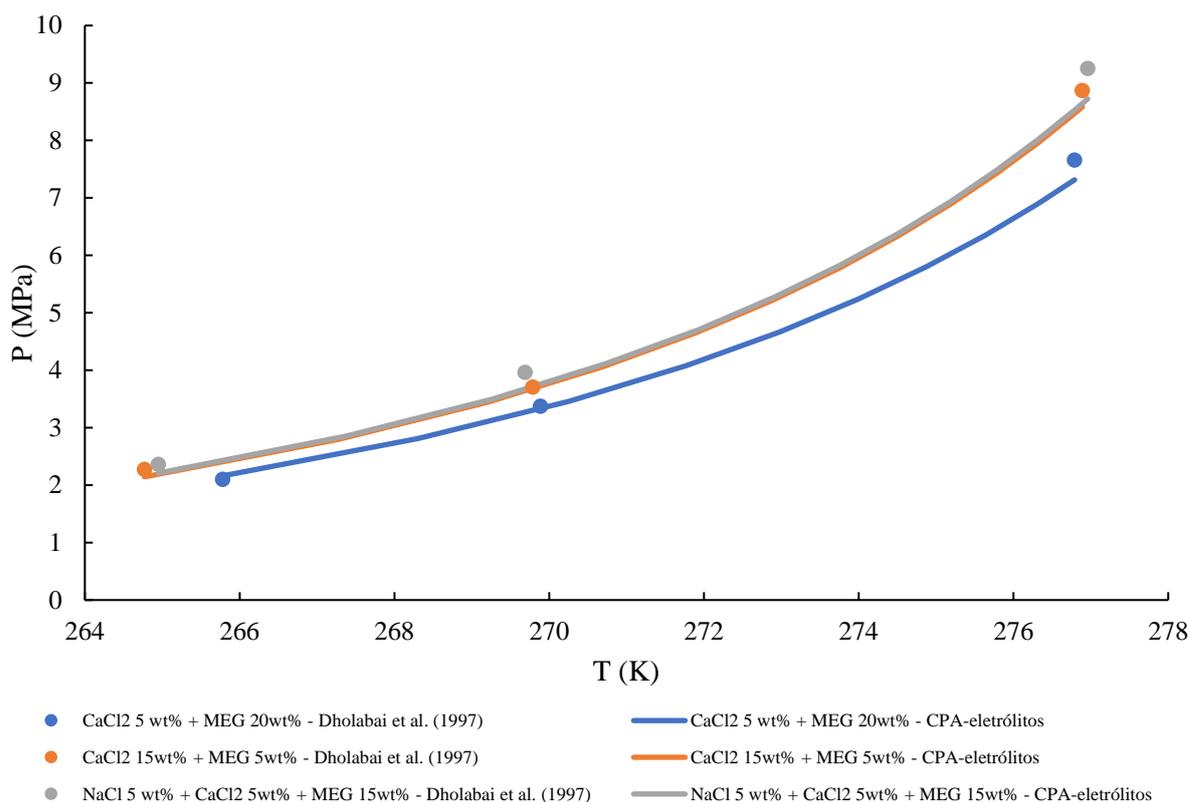


Figura 3.42: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano/dióxido de carbono (80%/20%) em soluções aquosas eletrolíticas de CaCl_2 e $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ contendo MEG.

3.2.4 Glicerina como inibidora de hidratos

Existem, na literatura, oito trabalhos que fornecem dados experimentais de glicerol como inibidor de hidratos em misturas gasosas e água. Sete deles produziram resultados experimentais somente com glicerol como inibidor e dois deles trazem a inibição através da combinação de glicerol + sais.

Yousif e Young (1993) foram os primeiros a realizarem experimentos com o intuito de se estudar o poder de inibição de hidratos pelo glicerol como aditivo em fluidos de perfuração. Os experimentos foram realizados em um reator autoclave equipado com mixer que suportava pressões de até 6000 psi (41 MPa). Para avaliar a formação dos hidratos, foi utilizado um gás natural com composição típica do *Green Canyon* (já descrito na Revisão da Literatura). Vale ressaltar que, nem todos os experimentos foram realizados pelos autores citados. Os experimentos também foram conduzidos por cinco laboratórios diferentes, com aparatos experimentais e procedimentos similares, e os dados foram agrupados por Yousif e Young (1993). Os ensaios foram realizados com glicerol puro como agente inibidor e misturas de

glicerol e sais, com o objetivo de se obter uma correlação para predizer o ponto de supressão de hidratos em fluidos de perfuração a partir destes dados experimentais.

Ng e Robinson (1994) realizaram ensaios experimentais de equilíbrio de hidratos em célula PVT visual para condições de até 20 MPa. Foram realizados experimentos de formação de hidratos de metano em solução aquosa de glicerol, cujas concentrações de glicerol em água foram de 25% e 50% (% massa), e hidratos de dióxido de carbono em solução aquosa de glicerol, com concentração de 25%.

Rye-Holmboe e Yousif (1996) deram continuidade ao trabalho de Yousif e Young (1993), ao executarem mais experimentos em misturas de glicerol + sais, com o objetivo de elaborar um novo modelo de predição para a temperatura de supressão de hidratos acrescentando também os efeitos de resistividade e da densidade da mistura no filtrado do fluido de perfuração. As condições experimentais realizadas foram semelhantes as do trabalho anterior.

Breland e Englezos (1996) fizeram testes de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em soluções contendo glicerol em concentrações mássicas de 10, 20 e 30%. Estes ensaios foram realizados em célula de alta pressão visual, construída com aço inoxidável 316, com um misturador em seu interior, através do método de busca de pressão a temperatura constante. Estes ensaios foram realizados para pressões de até 3,5 MPa, para não ultrapassar a pressão de vapor do CO₂, que era uma limitação experimental.

Wu e Englezos (2006) realizaram experimentos de equilíbrio de hidratos de misturas de metano + etano e metano + propano na presença de uma solução aquosa contendo 20% em massa de glicerol, para pressões de até 5 MPa, através do método da busca de pressão a temperatura constante. Para isto, foi utilizada uma célula de equilíbrio de acrílico contendo misturador magnético, equipada com um microscópio para visualização do processo de formação e decomposição dos hidratos.

Mohammadi *et al.* (2008^a) obtiveram dados experimentais de dissociação de hidratos de metano, etano e dióxido de carbono na presença de soluções aquosas contendo 10 e 40% em massa de glicerol e dados para dissociação de hidratos de propano em solução aquosa de 10% em massa de glicerol. Estes dados foram gerados através de uma célula isocórica, com duas janelas de safira e que continha um misturador magnético, utilizando o método de busca de pressão. Os experimentos foram conduzidos em pressões de até 15 MPa, aproximadamente.

Maekawa (2010) executou experimentos para obtenção de condições de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono na presença de soluções aquosas de metanol, etanol, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol e glicerol. As concentrações mássicas de glicerol

testadas foram 10, 20 e 30% (%massa) em uma célula PVT isocórica equipada com misturador para pressões de até 4,13 MPa.

Chapoy *et al.* (2014) realizaram experimentos para obtenção de dados de dissociação de hidratos de metano na presença de propilenoglicol e glicerol. Estas medições foram realizadas em uma célula PVT isocórica, com misturador magnético, que suporta pressões de até 70 MPa e intervalos de temperatura entre -77 e 50 °C. As frações mássicas de glicerol em água foram de 30, 40 e 50% (%massa).

A Tabela 3.1 sintetiza os dados experimentais de equilíbrio de hidratos de diversas fases gasosas na presença de glicerol, dos trabalhos relatados anteriormente. É possível observar os intervalos de pressão e temperatura e o número de pontos experimentais (N_p) realizados por cada um deles nos experimentos.

Tabela 3.1: Dados experimentais de equilíbrio de hidratos na presença de glicerol.

Fase gasosa (%mol)	Fase líquida (%massa glicerol)	Intervalo de P (MPa)	Intervalo de T (K)	N_p	Referência
Metano	10	2,72 – 14,80	272,20 – 288,50	7	Mohammadi <i>et al.</i> (2008 ^a)
	25	4,39 – 20,53	273,85 – 286,15	4	Ng e Robinson (1994)
	30	4,51 – 62,74	272,15 – 293,50	5	Chapoy <i>et al.</i> (2014)
	40	3,29 – 13,33	266,10 – 279,00	7	Mohammadi <i>et al.</i> (2008 ^a)
	40	4,76 – 63,78	269,35 – 289,45	5	Chapoy <i>et al.</i> (2014)
	50	4,53 – 20,53	264,15 – 276,25	4	Ng e Robinson (1994)
	50	6,43 – 64,74	266,45 – 283,55	5	Chapoy <i>et al.</i> (2014)
Dióxido de Carbono	10	1,391 – 3,345	272,30 – 279,30	6	Breland e Englezos (1996)
	10	1,25 – 3,39	271,50 – 279,70	6	Mohammadi <i>et al.</i> (2008 ^a)
	10	1,77 – 4,13	274,50 – 280,90	4	Maekawa (2010)
	20	1,502 – 3,556	270,40 – 277,10	8	Breland e Englezos (1996)
	20	1,70 – 3,94	272,00 – 278,40	6	Maekawa (2010)
	25	1,48 – 20,67	269,55 – 278,85	5	Ng e Robinson (1994)
	30	2,030 – 2,981	270,10 – 273,20	5	Breland e Englezos (1996)
	30	1,73 – 3,49	269,30 – 274,60	4	Maekawa (2010)
	40	1,42 – 3,30	264,70 – 272,40	7	Mohammadi <i>et al.</i> (2008 ^a)
91% Metano + 9% Etano	20	2,130 – 4,751	274,20 – 281,30	5	Wu e Englezos (2006)
90% Metano + 10% Propano	20	0,870 – 1,990	274,20 – 281,60	5	Wu e Englezos (2006)
Gás Natural*	10	13,79 – 27,97	293,87 – 297,32	5	Yousif e Young (1993)
	20	14,38 – 41,94	293,43 – 297,59	8	Yousif e Young (1993)
	30	14,10 – 39,86	288,98 – 294,82	5	Yousif e Young (1993)

* 87,26% Metano + 7,57% Etano + 3,10% Propano + 0,49% Iso-Butano + 0,79% N-Butano + 0,20% Iso-Pentano + 0,20% N-Pentano + 0,39% Nitrogênio

Como forma de melhor auxiliar na modelagem destes casos utilizando as EDEs, os dados experimentais publicados foram agrupados de acordo com o constituinte gasoso que formou o hidrato ou para uma mesma concentração de glicerol na solução aquosa.

A Figura 3.43 apresenta os dados experimentais de equilíbrio de hidratos de metano em água e glicerol, nas concentrações mássicas de 10, 25, 30, 40 e 50% e as respectivas simulações utilizando o modelo RKSA-Infochem. Percebe-se um bom ajuste entre os dados experimentais dos diversos autores e as curvas simuladas, sendo a média dos erros relativos de 8,97%, para o modelo RKSA-Infochem, e de 31,85%, para o modelo da CPA-Infochem (Tabela A.34). Esta incongruência, para o modelo da CPA-Infochem, em relação aos resultados de simulação obtidos nas seções anteriores, pode ter sido causada pelo fato dos parâmetros de interação entre o glicerol e os outros componentes do sistema não terem sido ajustados, a partir de dados experimentais publicados, para este modelo. Enquanto este ajuste foi realizado para outros inibidores termodinâmicos, como metanol, MEG e sais.

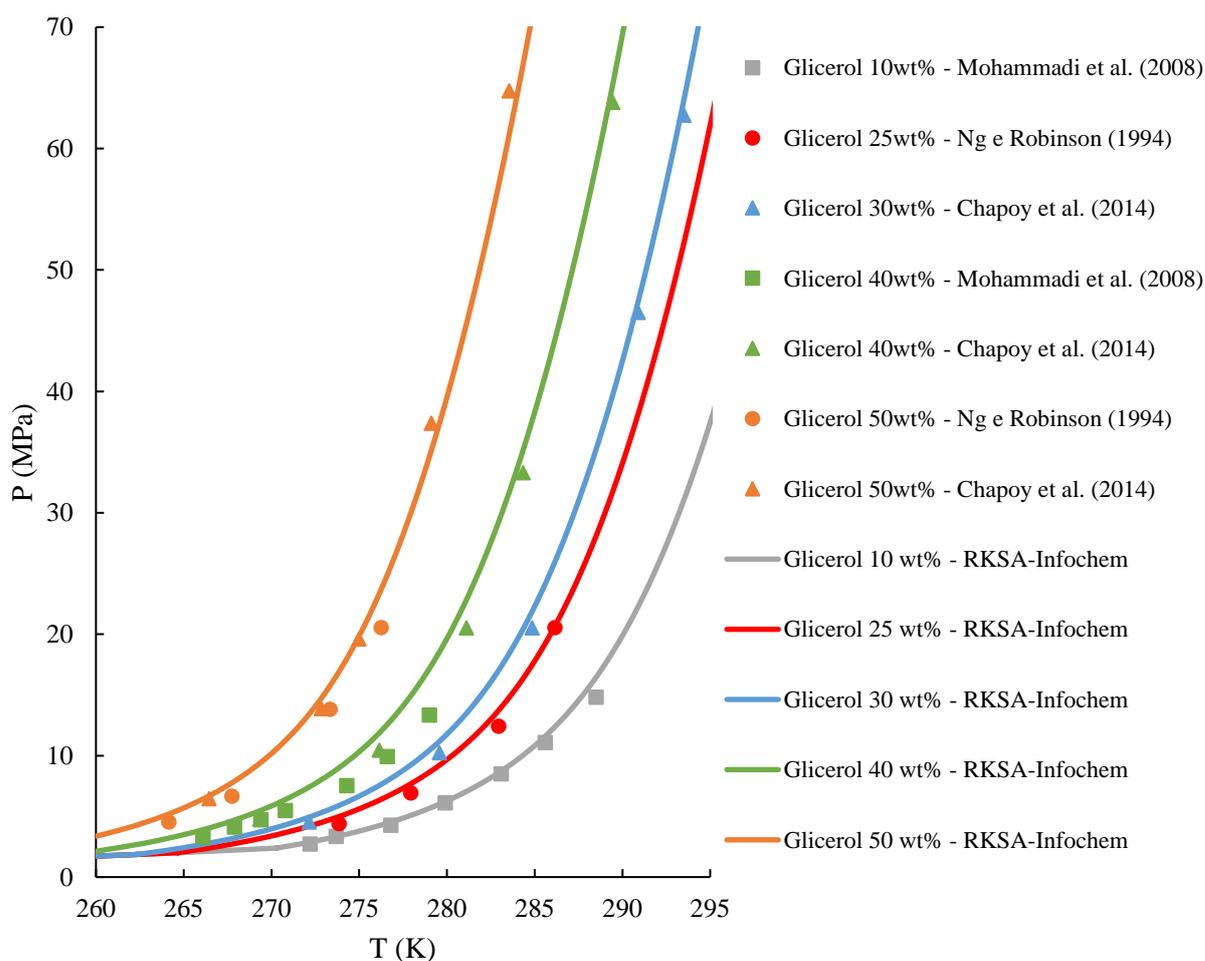


Figura 3.43: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de metano em água contendo glicerol.

A Figura 3.44 mostra os dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono em misturas de água e glicerol (10 e 20% em massa) e as simulações realizadas utilizando modelo RKSA-Infochem. Percebe-se que, os experimentos não foram realizados para valores acima do ponto quádruplo da mistura, no qual coexistem as fases de hidrato, vapor, solução líquida e o dióxido de carbono líquido. Esse ponto corresponde à mudança brusca de inclinação observada nas curvas de equilíbrio. Para uma mistura somente de água e dióxido de carbono, segundo Sloan Jr e Koh (2007), este ponto quádruplo está localizado em 283 K e 4,499 MPa. Nota-se que à medida que há adição de glicerol, este ponto se afasta para a esquerda, diminuindo a temperatura. Também há um decréscimo de pressão devido à presença do inibidor termodinâmico, como mostram as simulações. Para este caso, a média dos erros relativos foi de 2,71% para o modelo RKSA-Infochem, contra 34,21% se utilizada a CPA (Tabela A.35).

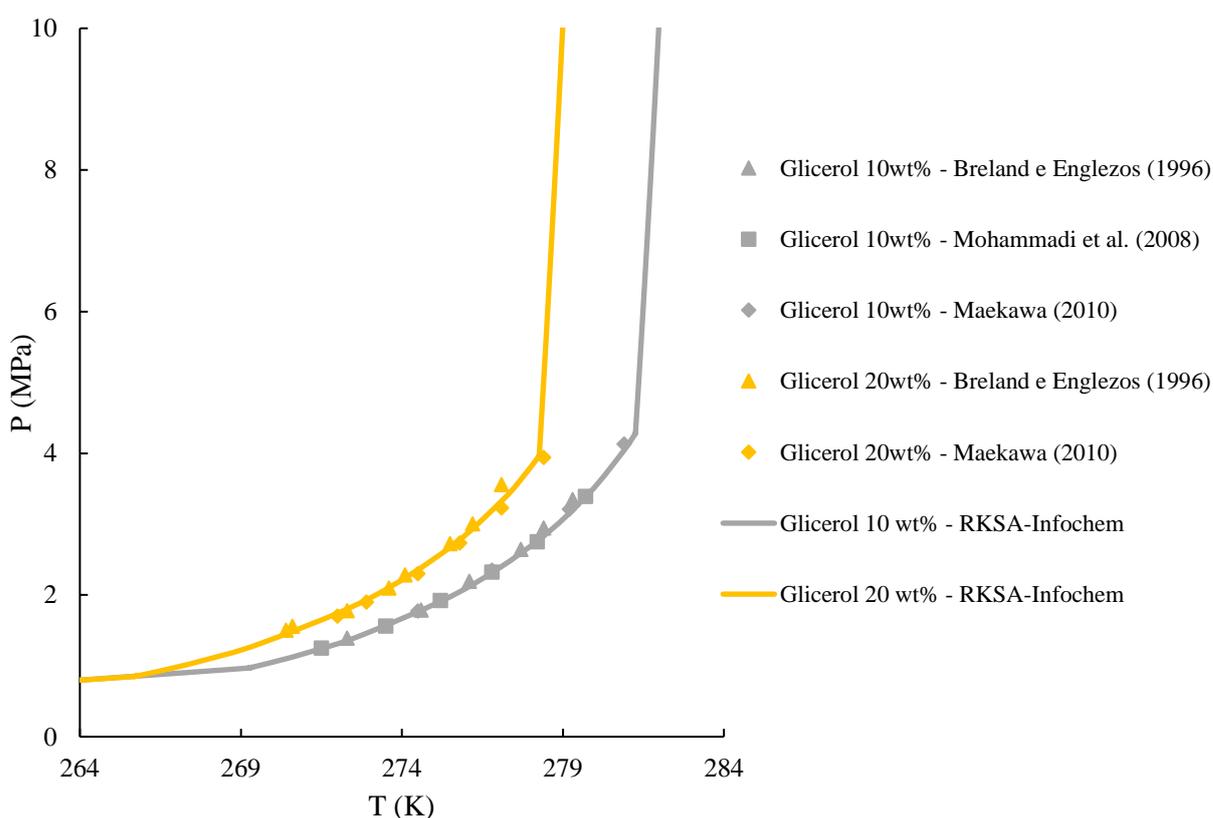


Figura 3.44: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo glicerol (10 e 20%).

Já a Figura 3.45, além de apresentar os dados experimentais já mostrados na Figura 3.44, também estão inclusos os dados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono para concentrações de 25, 30 e 40% (%massa) de glicerol em água. Ng e Robinson (1994) foram os únicos a realizarem experimentos acima do ponto quádruplo para a composição da mistura,

sendo este valor de aproximadamente 3,96 MPa e 276,75 K. Nota-se que as EDEs não conseguem simular as curvas completas para composições de 25 e 30% de glicerol, após a mudança de fase que ocorre. Além disto, para a composição de 40% de glicerol, apesar de haver a mudança de fase na simulação, há uma grande discrepância entre os resultados, ocasionando em um erro maior, de 21,13% (Tabela A.35).

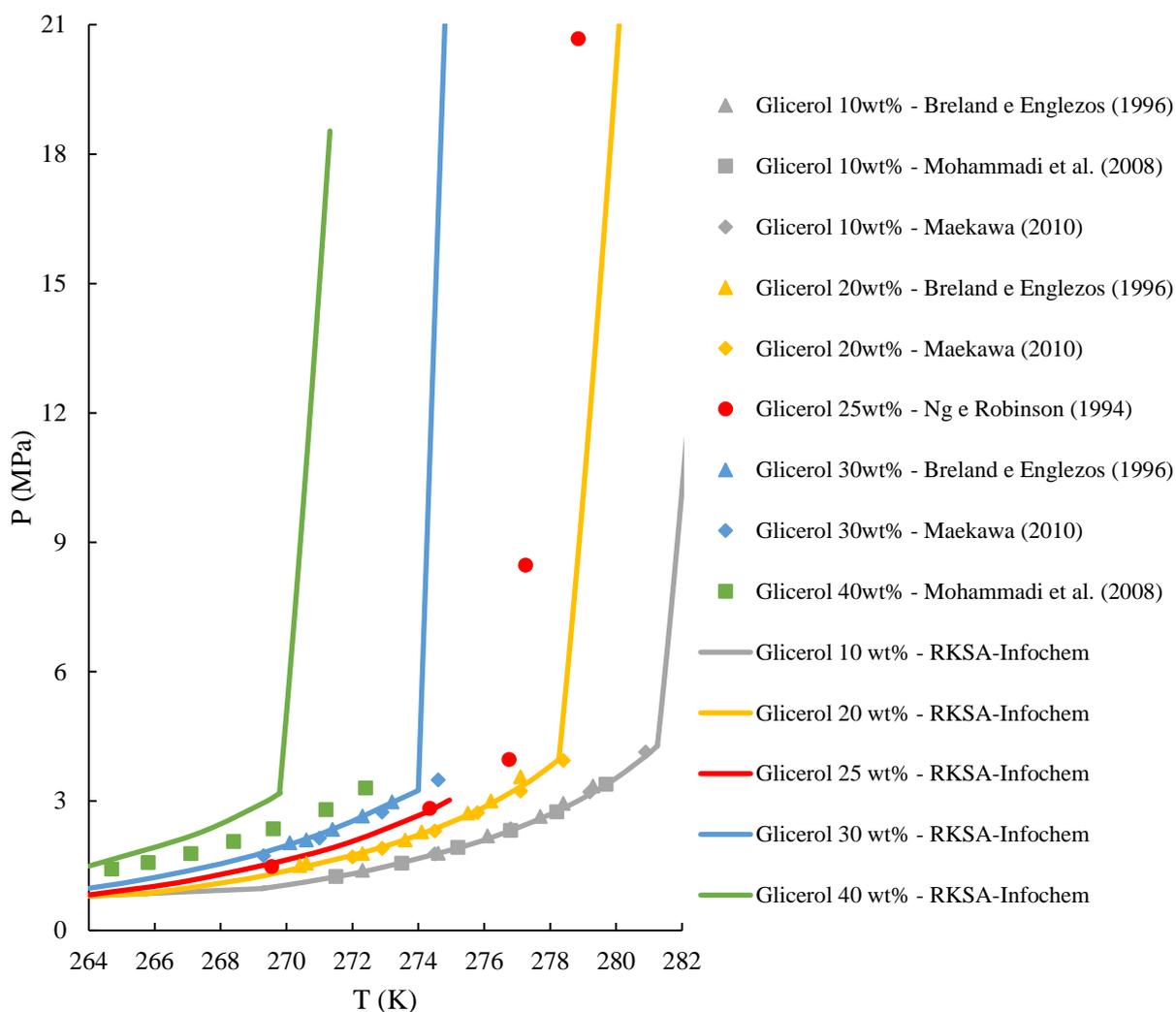


Figura 3.45: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo glicerol (10 – 40%).

Os dados de equilíbrio de hidratos para o gás natural estudado por Yousif e Young (1993) estão apresentados na Figura 3.46. Percebe-se uma maior diferença entre as simulações e os dados experimentais, talvez devido ao fato de alguns experimentos terem sido realizados em diferentes locais e sem informar a composição completa do fluido utilizada nos ensaios (símbolos diferentes para 20 e 30% em massa). As simulações foram realizadas considerando

uma composição de água e glicerol junto com o gás natural. A média dos erros relativos foi de 20,98% ao utilizar o modelo RKSA-Infochem (Tabela A.36).

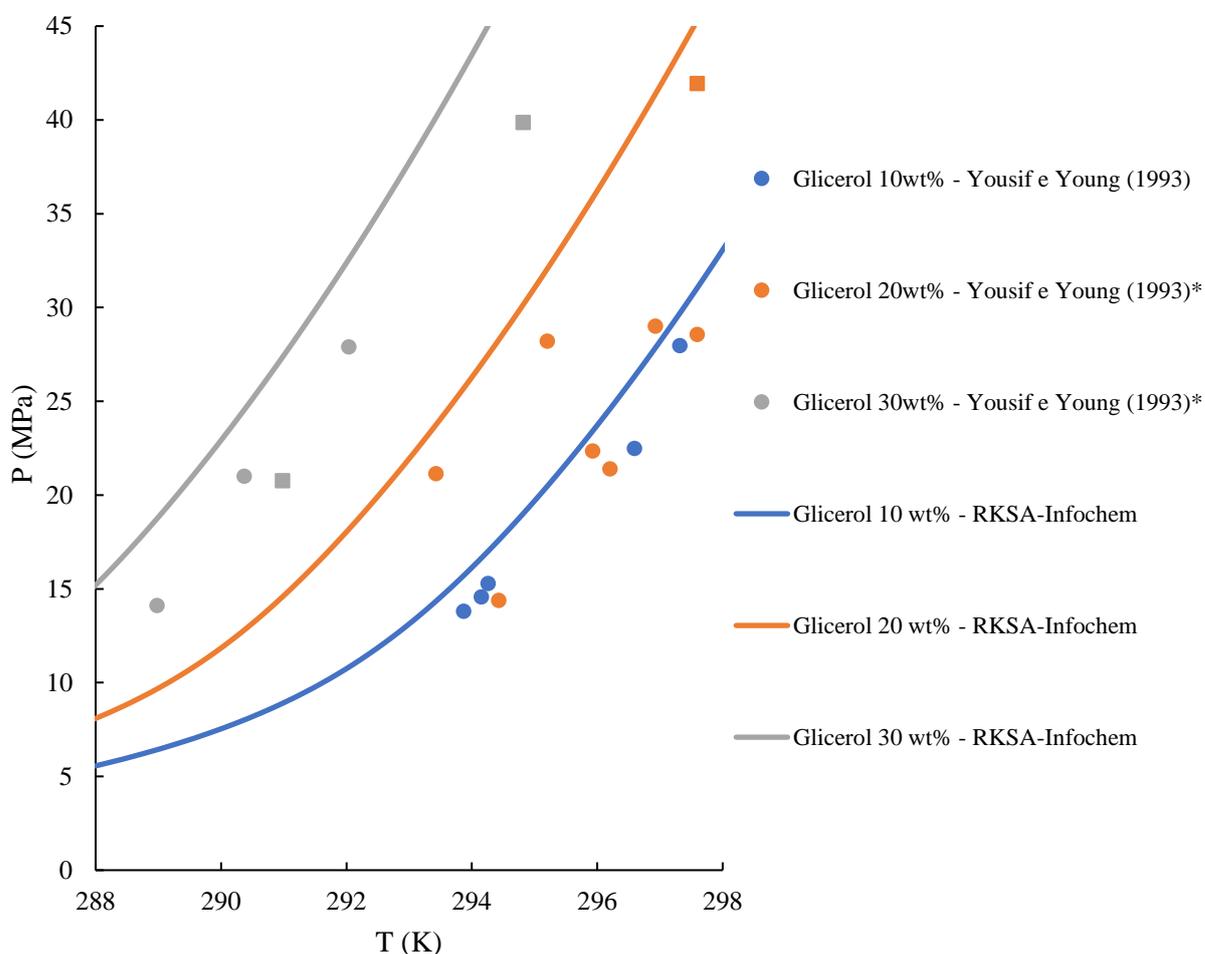


Figura 3.46: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em fluido contendo glicerol.

De forma a comparar os resultados obtidos por Wu e Englezos (2006) com os dados experimentais dos outros autores, foram agrupadas na Figura 3.47, as informações obtidas para equilíbrio de hidratos de diversos gases para a fração mássica de 20% de glicerol em água. Observa-se que, os dados desses autores possuíram um bom ajuste ao utilizar a EDE RKSA, com erros de 6,30% (Tabela A.37) para hidratos de metano/etano (91%/9%), e de 13,32% (Tabela A.38) para os hidratos de metano/propano (90%/10%).

Outro ponto a ser levado em consideração é que, ao comparar o equilíbrio de hidratos de metano com o de misturas gasosas, como os outros componentes do gás natural, nota-se que os hidratos de somente metano ocorrem em maiores pressões para uma mesma temperatura. À medida que são colocados outros tipos de gases (etano, propano, etc.) junto com o metano, há um favorecimento para a formação de hidratos.

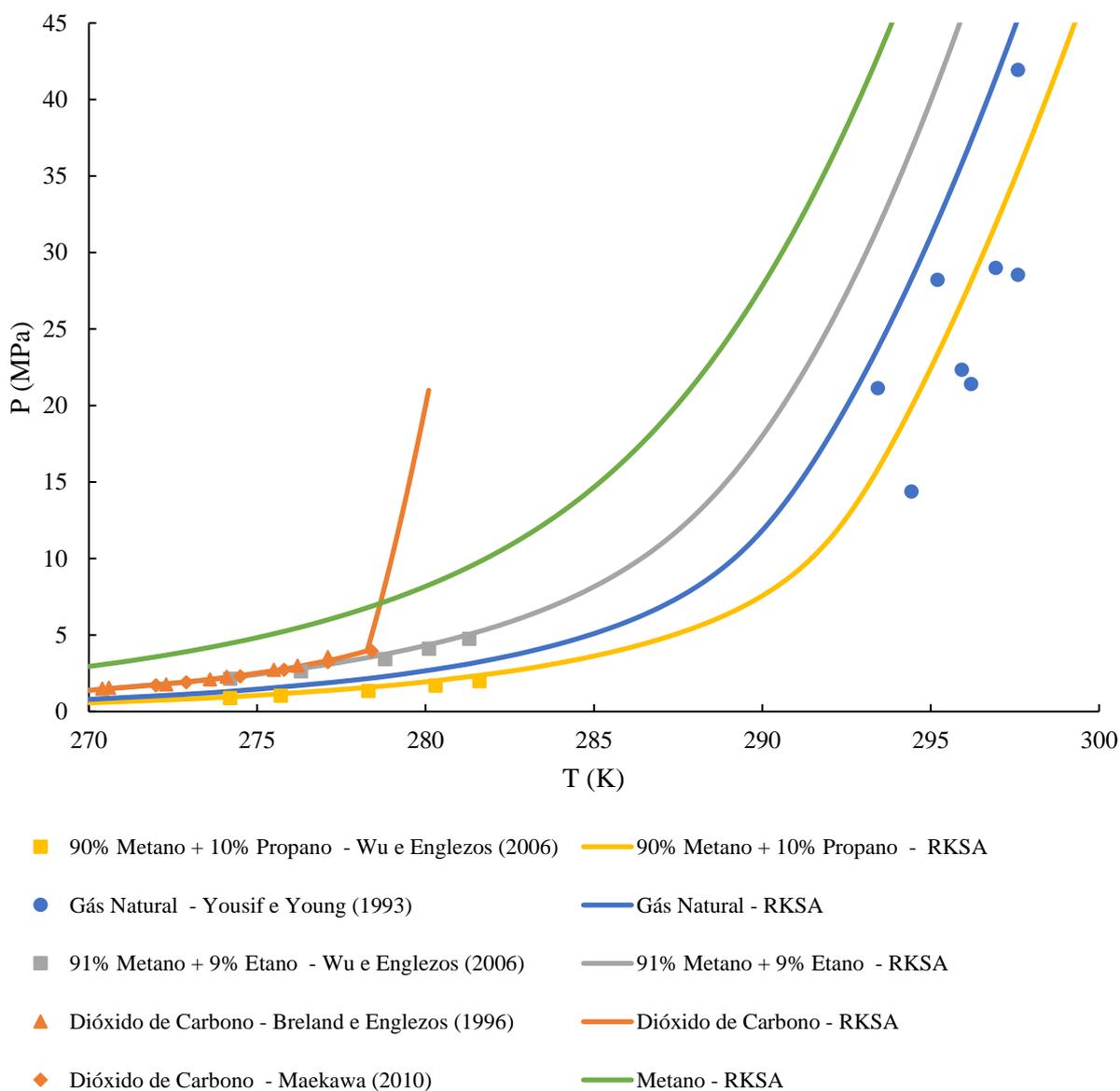


Figura 3.47: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de diversos gases em água contendo 20% de glicerol.

A Tabela 3.2 sintetiza os dados experimentais de equilíbrio de hidratos de gás natural na presença de glicerol e sais (NaCl , KCl e CaCl_2) dos trabalhos de Yousif e Young (1993) e Rye-Holboe e Yousif (1996). É possível observar as concentrações de glicerol utilizadas, que variaram de 5 a 30% (% massa), os tipos e concentrações dos sais, além dos intervalos de pressão e temperatura, e o número de pontos experimentais (N_p) realizados em seus experimentos.

Tabela 3.2: Dados experimentais de equilíbrio de hidratos na presença de glicerol e sais.

Fase gasosa	Glicerol (%massa)	Sais (%massa)	Intervalo de P (MPa)	Intervalo de T (K)	Np	Referência
Gás Natural*	5%	5% CaCl ₂	17,96 – 23,10	295,65 – 296,76	2	Yousif e Young (1993)
	20%	5% CaCl ₂	14,90 – 34,79	292,43 – 297,15	4	Rye-Holmboe e Yousif (1996)
	10%	10% CaCl ₂	12,96 – 18,17	291,48 – 292,15	2	Yousif e Young (1993)
	5%	5% KCl	11,34 – 18,97	294,15 – 296,26	2	Yousif e Young (1993)
	10%	5% KCl	9,70 – 38,07	292,65 – 298,04	4	Rye-Holmboe e Yousif (1996)
	10%	10% KCl	13,21 – 19,34	291,71 – 293,15	2	Yousif e Young (1993)
	5%	5% NaCl	15,03 – 34,21	294,82 – 298,32	4	Rye-Holmboe e Yousif (1996)
	10%	10% NaCl	16,41 – 27,89	290,21 – 292,54	4	Rye-Holmboe e Yousif (1996)
	20%	10% NaCl	16,22 – 27,38	286,59 – 288,87	3	Rye-Holmboe e Yousif (1996)
	30%	10% NaCl	9,41 – 23,59	281,48 – 283,04	4	Rye-Holmboe e Yousif (1996)
	10%	20% NaCl	11,86 – 27,59	278,71 – 282,87	3	Yousif e Young (1993)
	10%	23,4% NaCl	20,43 – 37,39	277,26 – 279,87	2	Yousif e Young (1993)
	15%	22,1% NaCl	18,56 – 35,37	275,54 – 277,26	2	Yousif e Young (1993)
	20%	20% NaCl	14,41 – 36,50	272,59 – 277,15	7	Yousif e Young (1993)
	5%	3% NaCl + 5% KCl	13,19 – 19,93	292,71 – 294,15	2	Yousif e Young (1993)
	15%	5% NaCl + 5% KCl	13,38 – 21,66	288,43 – 289,98	3	Yousif e Young (1993)
	10%	10% NaCl + 10% KCl	12,50 – 19,93	283,71 – 285,37	3	Yousif e Young (1993)

* 87,26% Metano + 7,57% Etano + 3,10% Propano + 0,49% Iso-Butano + 0,79% N-Butano + 0,20% Iso-Pentano + 0,20% N-Pentano + 0,39% Nitrogênio

De antemão, percebe-se a escassez de dados experimentais que levam em conta a sinergia de inibição do glicerol juntamente com diversos tipos de sais. Estes dados existem em pequena quantidade (para algumas concentrações só foram realizados 2 ou 3 pontos experimentais) e somente para o gás natural com composição do *Green Canyon*.

A Figura 3.48 ilustra os dados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de CaCl₂ na presença de glicerol e as simulações realizadas através do modelo RKSA-Infochem. As baixas quantidades de pontos experimentais tornam as análises inconclusivas, porém, utilizar o modelo RKSA-Infochem obteve erros médios de 41,50% (Tabela A.39). Ao utilizar o modelo CPA-Electrolyte os erros ficaram ainda mais altos, atingindo 54,61%. Este mesmo comportamento é observado na Figura 3.49, onde estão os dados experimentais de hidratos de gás natural em solução aquosa de KCl, na presença de glicerol. Os erros médios obtidos foram de 40,36% utilizando a RKSA e 46,78% utilizando a CPA (Tabela A.40).

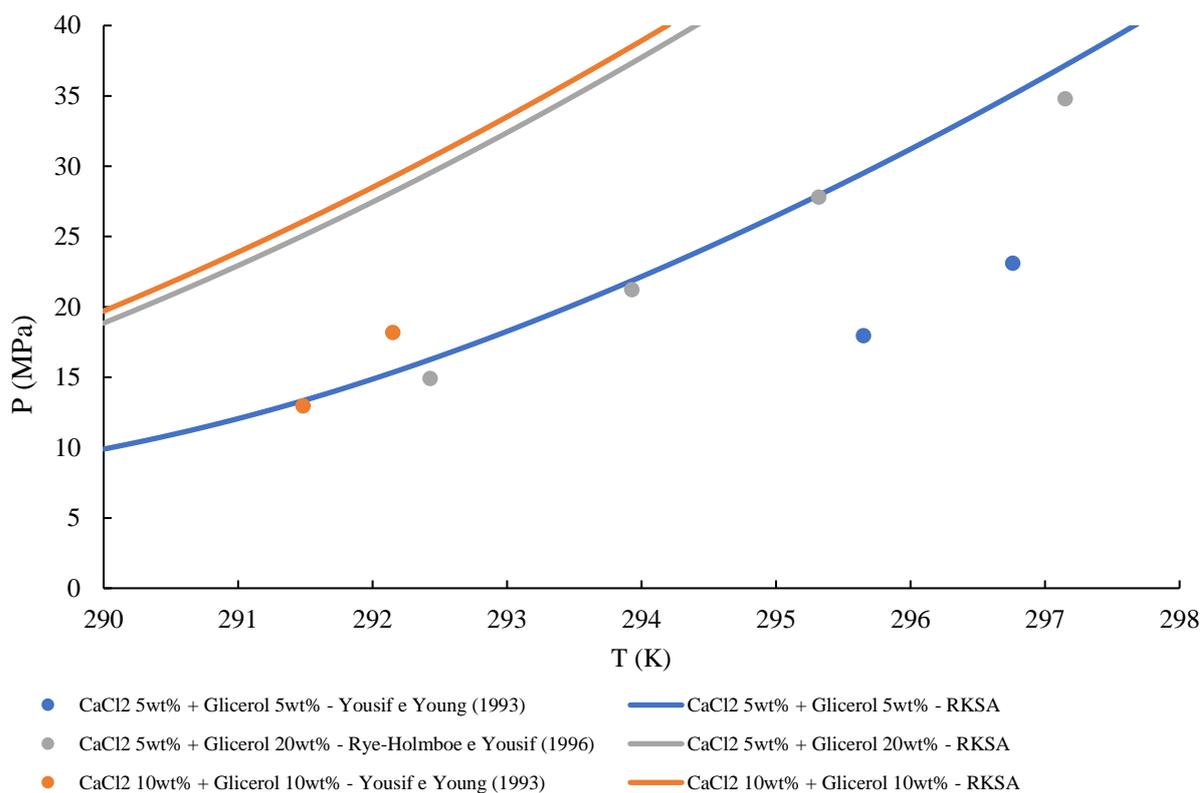


Figura 3.48: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de CaCl₂ contendo glicerol.

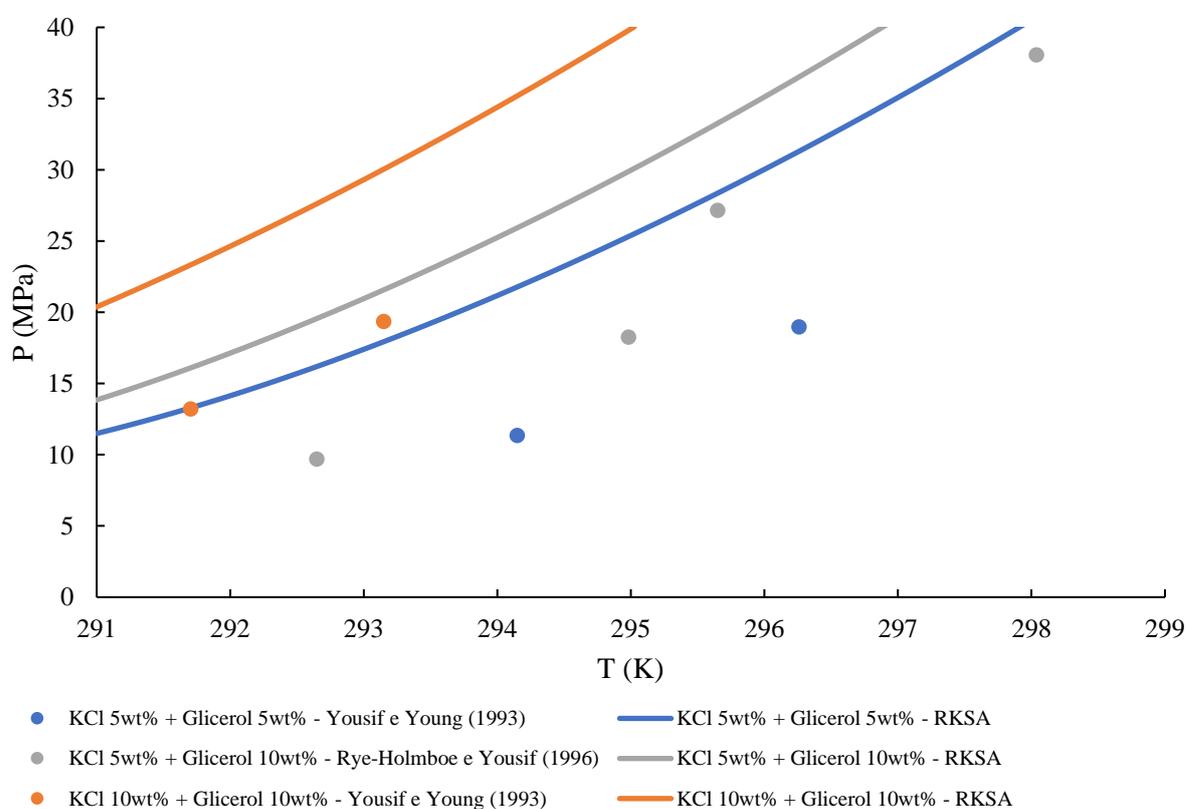


Figura 3.49: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de KCl contendo glicerol.

A Figura 3.50 apresenta os resultados experimentais para os hidratos de gás natural contendo concentrações mássicas de NaCl de 5 e 10% e concentrações mássicas de glicerol de 5 a 30% em água, e as curvas simuladas através do modelo RKSA-Infochem, tendo uma média de erros relativos de 25,80% (Tabela A.41). Somente a simulação aplicando a RKSA, realizada com 10% de NaCl + 20% de glicerol, se ajustou aos dados experimentais apresentados na figura. Para os outros dados experimentais, os desvios ficaram maiores que 1°C, em média. Ao utilizar o modelo CPA-eletrólitos o erro relativo médio foi de 50,76%.

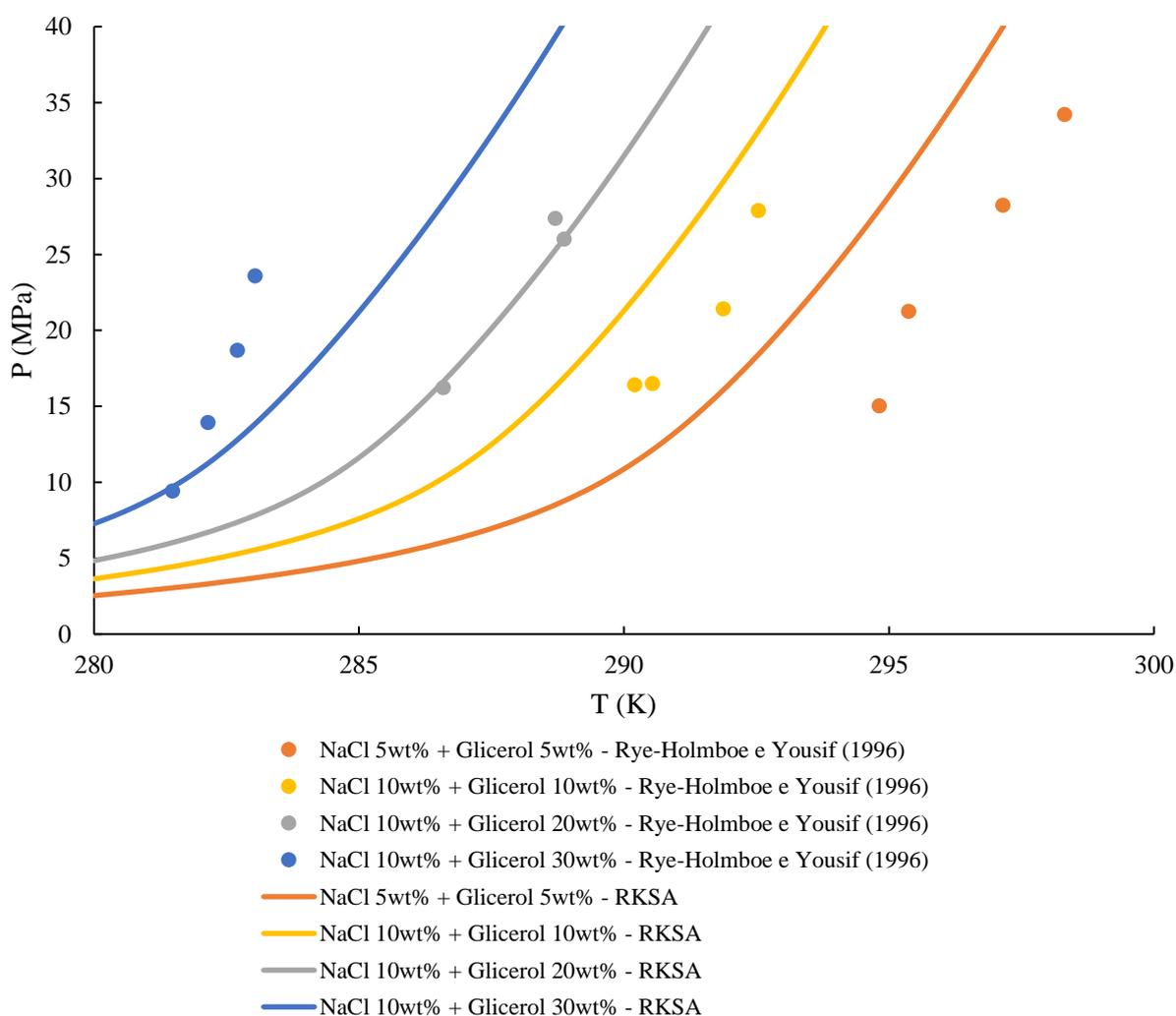


Figura 3.50: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de NaCl contendo glicerol de Rye-Holmboe e Yousif (1996).

Na Figura 3.51 estão os dados experimentais de hidratos de gás natural para frações mássicas de NaCl acima de 20% e frações mássicas de glicerol de 10, 15 e 20%. Para este caso, as curvas foram simuladas utilizando o modelo CPA-eletrólitos, com média dos erros relativos de 29,63%, enquanto para a RKSA-Infochem os erros foram de 286,81% (Tabela A.42),

tendência que já foi observada para alguns casos nos quais foram utilizadas concentrações maiores de sais, analisados anteriormente.

Vale ressaltar que alguns destes dados não foram todos obtidos pelos autores, os dados para concentrações mássicas de 20% de NaCl + 20% de glicerol foram realizados em três laboratórios diferentes, além de não ter sido informada a composição completa do fluido para cada experimento realizado, o que gera uma maior dispersão nos resultados. Além disso, a ordem das curvas simuladas, em relação à supressão de temperatura ao utilizar inibidores termodinâmicos, não está de acordo com a ordem dos dados experimentais. Os experimentos realizados com 20% de NaCl + 20% de glicerol aparentam ter um maior potencial de inibição que os demais, por estarem mais à esquerda. Porém, a simulação termodinâmica indica que uma maior inibição é alcançada caso seja usada a composição de 22,1% de NaCl + 15% de glicerol. Uma divergência que merece ser melhor examinada através de novos experimentos a serem realizados.

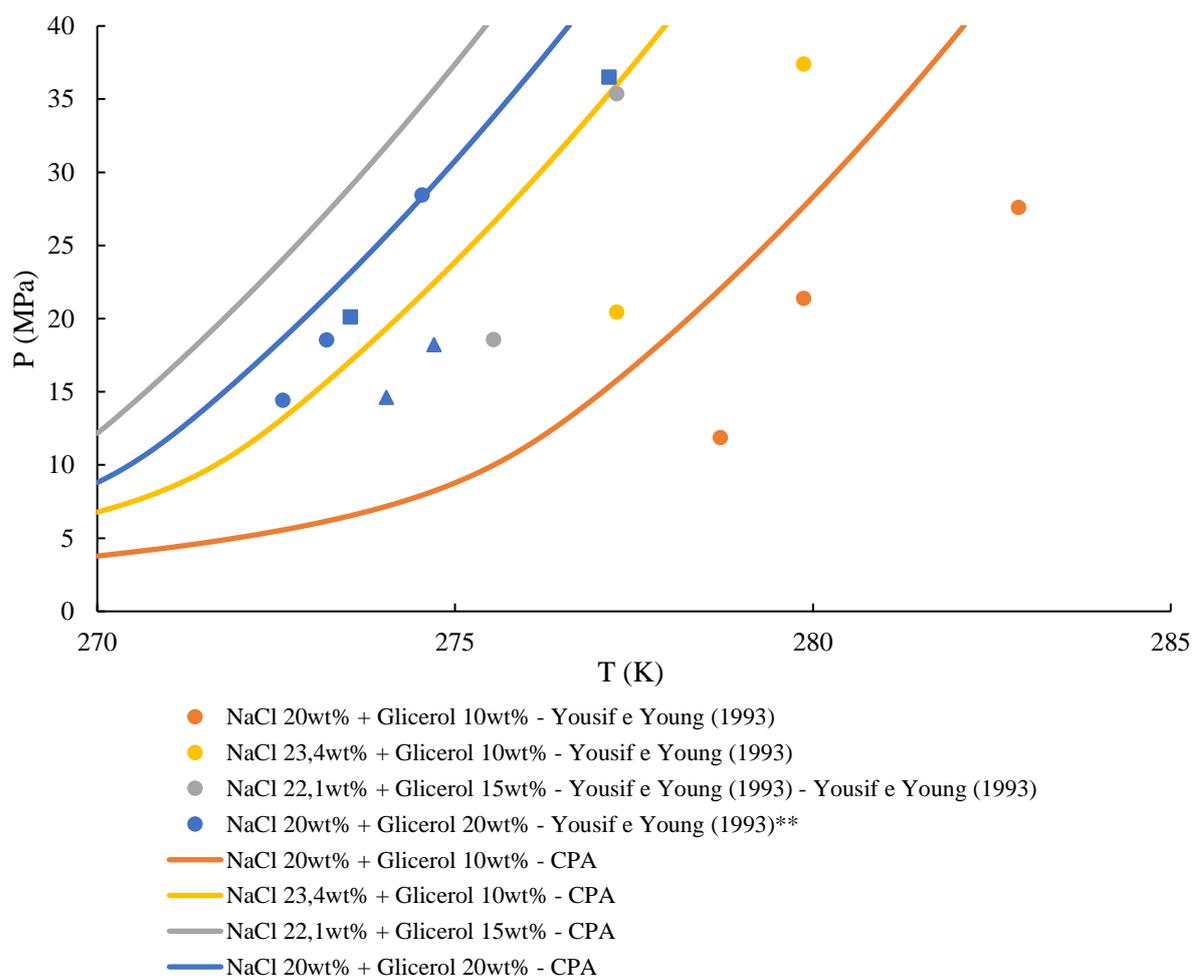


Figura 3.51: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de NaCl contendo glicerol.

** Dados extraídos de três laboratórios diferentes.

A Figura 3.52 mostra os dados experimentais dos hidratos do gás natural em presença de solução aquosa de NaCl + KCl e glicerol, em concentrações mássicas de 5, 10 e 15, e os dados simulados utilizando o modelo RKSA-Infochem. Estes foram os resultados que tiveram uma menor discordância entre os experimentais e os simulados, tendo uma média de erros relativos de 16,90% (Tabela A.43).

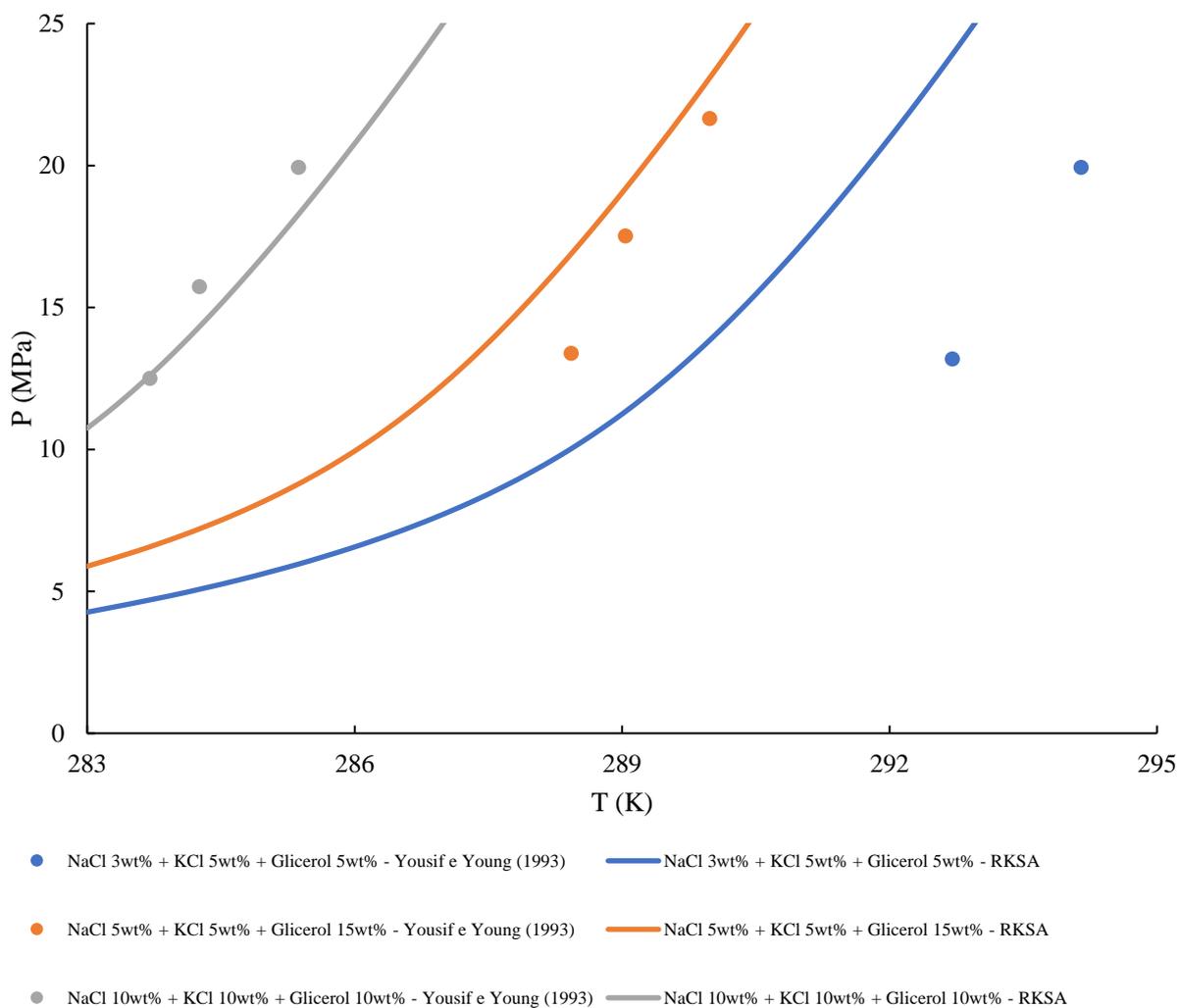


Figura 3.52: Dados experimentais e simulados de equilíbrio de hidratos de gás natural em solução aquosa de NaCl + KCl contendo glicerol.

3.3 Conclusões

Dados experimentais de hidratos de metano e dióxido de carbono, em presença de água, estão bem consolidados na literatura, e as simulações numéricas, ao aplicar as EDEs

RKSA e CPA, conseguiram reproduzir com exatidão estes envelopes, mesmo para altas pressões e para misturas destes componentes.

Em relação às soluções aquosas eletrolíticas contendo diversas espécies, além de misturas com MEG e metanol, o modelo termodinâmico CPA-eletrólitos consegue prever bem o comportamento do equilíbrio de hidratos. Graças a esta EDE possuir um termo a mais, em relação à RKSA, que contabiliza os efeitos das associações químicas entre os componentes. Além do seu modelo ter parâmetros de interação binária já ajustados, a partir de dados experimentais publicados, para o metanol, MEG e componentes salinos.

Existem poucos dados experimentais acerca da inibição de hidratos utilizando glicerol como THI, somente oito trabalhos foram encontrados com estes dados. Há uma lacuna experimental de dados de equilíbrio de hidratos em misturas de metano com dióxido de carbono. A sinergia de inibição ao misturar glicerol com sais também é pouco explorada.

As simulações realizadas, aplicando os modelos termodinâmicos RKSA-Infochem e CPA-eletrólitos, para soluções aquosas contendo glicerol e misturas entre glicerol e sais, apresentaram os piores resultados de comparação em relação aos dados experimentais, fruto de uma baixa quantidade de parâmetros experimentais adicionados a estes modelos para aprimorar seus ajustes.

O modelo RKSA-Infochem apresentou melhores ajustes aos dados experimentais do que o modelo que utiliza CPA-eletrólitos, para soluções contendo glicerol e sais, sendo o primeiro recomendado para predição da temperatura de equilíbrio para os experimentos que serão realizados nesta pesquisa. Isto pode ter ocorrido em virtude de o glicerol não ser uma das substâncias que possuem parâmetros de interação ajustados nos modelos que utilizam a EDE CPA.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta em detalhes os materiais utilizados para realização dos testes experimentais, os aparatos experimentais para obtenção de dados de equilíbrio de hidratos e a descrição dos procedimentos de ensaios executados.

4.1 Materiais

Neste trabalho foram realizados experimentos para determinação do equilíbrio de hidratos de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), em composição molar 75%/25%, respectivamente, e de um gás natural com composição típica de um poço do pré-sal em soluções aquosas de glicerina, com e sem sais em sua composição. Também foram realizados testes de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 (composição molar 70%/30%, respectivamente) em emulsão de olefina linear interna 60/40 vol% (olefina/água destilada). Estas formulações foram preparadas para os experimentos.

Também foram realizados experimentos com base glicerina de fluido de perfuração, contendo 60/40 vol% (salmoura/glicerina), o mesmo utilizado por Duarte (2020), e com base sintética de emulsão de olefina linear 60/40 vol% (olefina/salmoura), que foi descrito no trabalho de Amorim (2022). Estas duas bases de fluidos de perfuração foram doadas pela empresa Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras).

A glicerina (99,5% P.A.), o cloreto de sódio (99% P.A.) e cloreto de potássio (99% P.A.), utilizados nos experimentos, eram de grau analítico da Synth. Os gases, CH_4 e CO_2 , utilizados como fase gasosa, também eram de grau analítico, assim como o gás natural sintético, composto por CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e CO_2 . A Figura 4.1 mostra a composição molar deste gás natural. As propriedades críticas destas substâncias encontram-se na Tabela 4.1 e foram extraídas de Yaws (1999), para efeitos de simulação.

Foram elaboradas 10 composições diferentes de soluções de água destilada com glicerina, com e sem sais. Estas soluções foram preparadas utilizando a balança semi-analítica UX4200H da Shimadzu. A Tabela 4.2 apresenta as composições teóricas e reais de cada uma das soluções preparadas.

Foram elaboradas 2 formulações diferentes de emulsão de água destilada e olefina linear interna, com composição volumétrica 40/60, respectivamente. Uma das emulsões foi preparada com 1% (%massa) de emulsificante Liomul NT, um aditivo à base de amidas e imidazolininas, da Miracema-Nuodex. Já a outra emulsão continha 3% (%massa) do mesmo emulsificante, apresentando uma maior estabilidade. Ambas foram utilizadas nos testes.

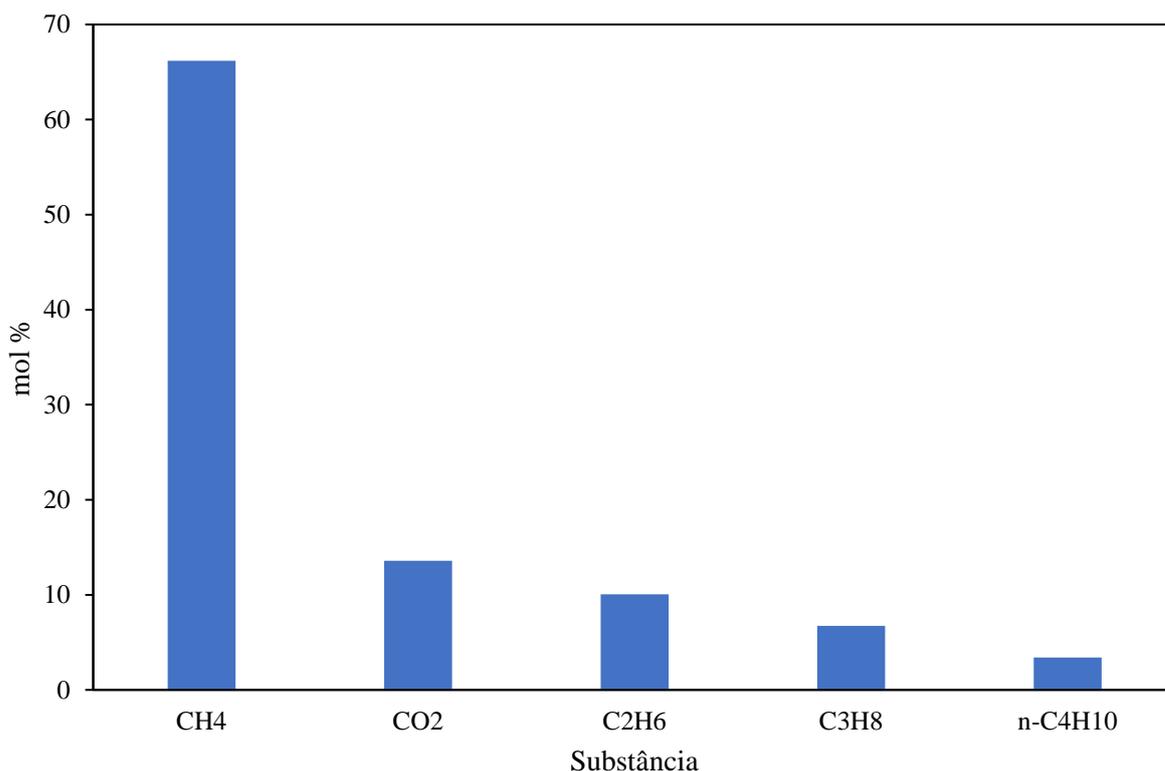


Figura 4.1: Composição do gás natural sintético utilizado nos testes experimentais.

Tabela 4.1: Propriedades críticas das substâncias estudadas (Yaws, 1999).

SUBSTÂNCIA	T _c (K)	P _c (MPa)	V _c (cm ³ /mol)	Z _c
Água	647,13	22,055	56,0	0,229
Glicerol	723,00	4,000	264,0	0,176
NaCl	3400,00	35,500	266,0	0,334
KCl	3470,00	18,000	625,0	0,390
CH ₄	190,58	4,604	99,3	0,288
CO ₂	304,19	7,382	94,0	0,274
C ₂ H ₆	305,42	4,880	147,9	0,284
C ₃ H ₈	369,82	4,249	202,9	0,280
n-C ₄ H ₁₀	425,18	3,797	254,9	0,274

Tabela 4.2: Composições das soluções testadas contendo glicerina.

Solução	Composição Teórica (%massa)	Composição Real (%massa)
1	90% H ₂ O + 10% Glicerina	90,037 / 9,963
2	80% H ₂ O + 20% Glicerina	79,978 / 20,022
3	70% H ₂ O + 30% Glicerina	70,016 / 29,984
4	60% H ₂ O + 40% Glicerina	60,028 / 39,972
5	85% H ₂ O + 10% Glicerina + 5% NaCl	84,980 / 10,000 / 5,020
6	80% H ₂ O + 10% Glicerina + 10% NaCl	79,996 / 9,987 / 10,017
7	85% H ₂ O + 10% Glicerina + 5% KCl	85,066 / 9,956 / 4,978
8	80% H ₂ O + 10% Glicerina + 5% NaCl + 5% KCl	79,920 / 10,089 / 5,030 / 4,961
9	75% H ₂ O + 10% Glicerina + 10% NaCl + 5% KCl	75,056 / 9,974 / 9,974 / 4,996
10	80% H ₂ O + 10% Glicerina + 10% NaCl	79,994 / 10,013 / 9,993

Além destas misturas, foram realizados 9 testes de equilíbrio de hidratos de metano em água destilada: 5 testes em um aparato experimental (A), que será descrito na próxima seção, para entender os mecanismos de formação e dissociação de hidratos; e os outros 4 testes, no aparato experimental (B), a fim de avaliar o procedimento experimental proposto na Seção 4.3. Posteriormente, foram realizados 6 testes de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em água destilada, sem presença de inibidores de hidratos.

4.2 Aparatos experimentais

De forma a entender os mecanismos de formação e dissociação de hidratos, em misturas de água e metano, foram realizados ensaios pilotos no aparato experimental (A), um sistema PVT (Pressão-Volume-Temperatura). Este sistema é capaz de permitir o estudo experimental do comportamento de fases de diversas substâncias e misturas através do monitoramento e/ou manipulação da pressão, volume e temperatura do fluido em seu interior.

Os ensaios pilotos foram realizados no sistema PVT (Schlumberger), constituído pelos seguintes componentes: câmara de ar, célula, bomba hidráulica de deslocamento positivo, sistema de aquisição de dados e garrafas com fluido teste (Figura 4.2). Este sistema (A) estava disponível no Laboratório PVT, na Faculdade de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual de Campinas.

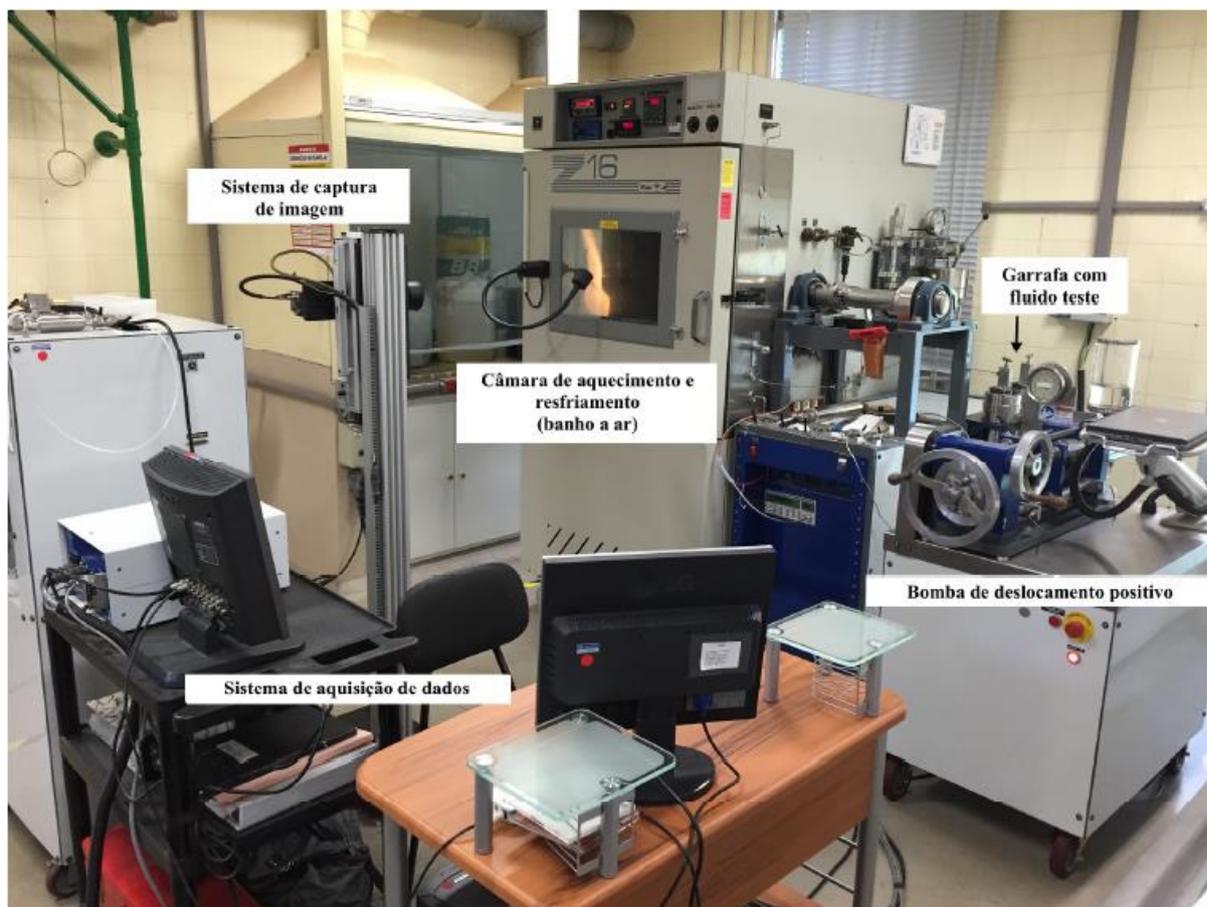


Figura 4.2: Visão geral do aparato experimental (A) e seus componentes.
Fonte: Marques (2016).

Neste sistema (A), a câmara de ar (Modelo Z16) possui a função de resfriar ou aquecer o fluido em estudo, para intervalos de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Seu controlador de temperatura possui resolução de $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em seu interior se encontra a célula PVT, onde os fluidos de processo ficam confinados e se faz a avaliação, através de variações na temperatura e pressão, do comportamento das fases.

A célula PVT é constituída por um cilindro de vidro transparente, com capacidade de armazenar 112 cm^3 de fluido de processo. Seu limite operacional máximo de pressão é 103 MPa e pode operar em faixa de temperatura de 15 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. No interior do cilindro, existe um pistão flutuante, capaz de comprimir e expandir o fluido de processo, além de isolá-lo do fluido hidráulico (Conosol 260).

A bomba hidráulica de deslocamento positivo pode ser acionada manualmente ou automaticamente, por meio do *software* *DBR Pump Control System*. Ela é responsável por pressurizar e despressurizar a célula PVT, podendo operar para pressões de até 138 MPa .

De modo a visualizar os fluidos de processo durante o experimento, capturar imagens e vídeos dos experimentos e realizar aquisição dos dados de pressão, volume e temperatura,

existe um Sistema de Aquisição de Dados. Neste conjunto há um Sistema de Medição de Nível (CCD *Level Measurement System, Long Focus*) e câmera CCD (*Charged-Couple Device*), um monitor de vídeo colorido e um controlador de velocidade vertical da câmera. A câmera é ligada diretamente a um codificador linear (*encoder*), para medição manual exata dos volumes dos fluidos contidos na célula PVT.

Os fluidos de processo são armazenados em vasos de pressão feitos de aço inoxidável, antes de sua admissão dentro da célula PVT, através da bomba de deslocamento positivo. Estas garrafas suportam pressões de até 103 MPa.

Um diagrama esquemático do sistema PVT (A) é mostrado na Figura 4.3, para melhor compreensão da ligação entre os componentes descritos anteriormente.

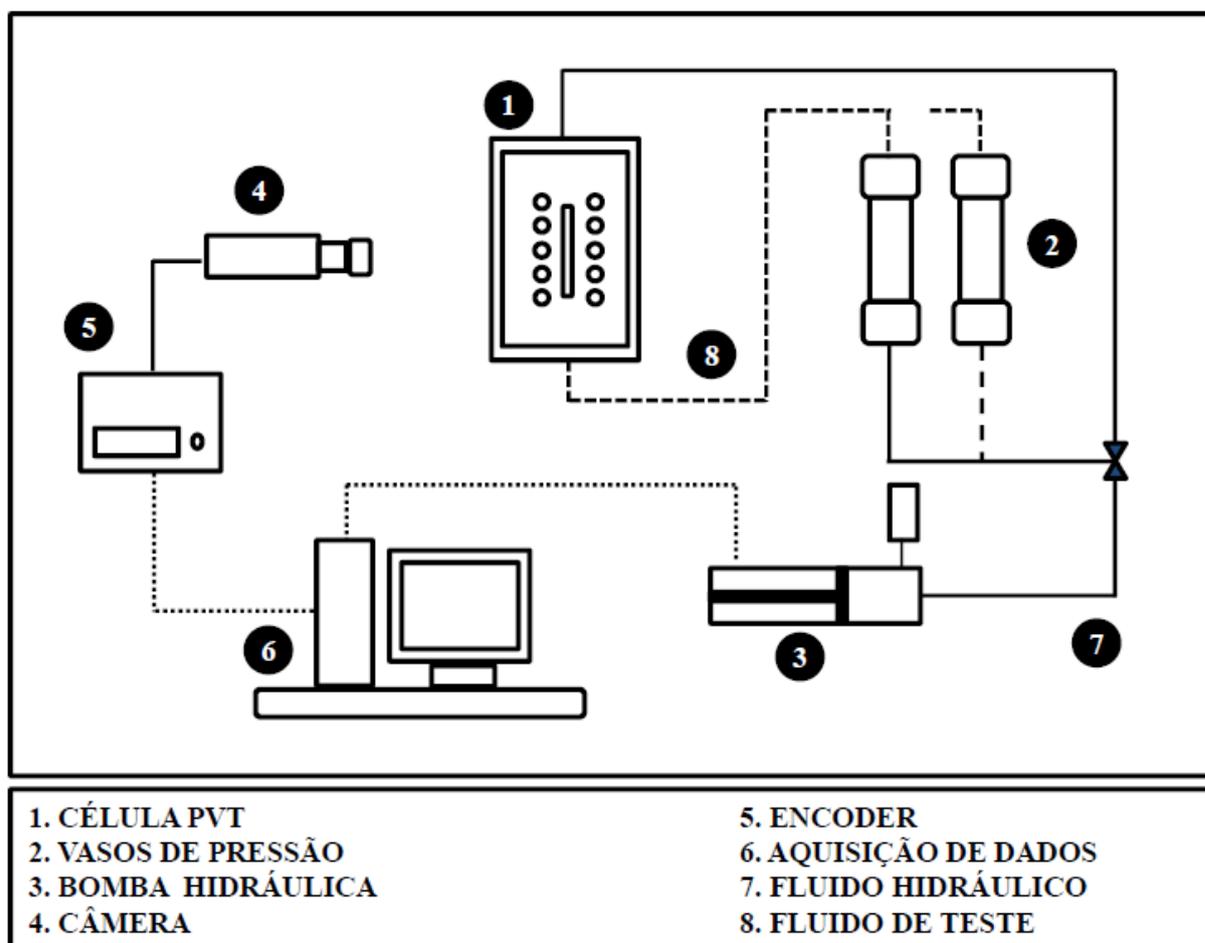


Figura 4.3: Diagrama esquemático do sistema PVT (A).
Fonte: Policarpo (2014).

Já os ensaios de equilíbrio de hidratos envolvendo misturas entre metano e dióxido de carbono e para o gás natural, foram realizados em um sistema PVT (B), disponível no

Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias a Altas Pressões, no Instituto de Química, da Universidade Estadual de Campinas.

Este sistema experimental (B) é composto por: célula PVT de alta pressão Top Industrie (modelo 2713.0000); dois transdutores de pressão (um da Heise modelo 901A e o outro da Top Industrie) e termopar, com sistema de aquisição de dados; agitador magnético Fisher Scientific (modelo Lab-Mix Temp Basic Fisherbrand); banho termostático Lauda (ECO Gold, modelo RE 420 GN); bomba seringa de alta pressão Teledyne Isco (D-Series, modelo 100DX); garrafa de transferência a alta pressão em titânio (JBV); medidor de vazão mássica Coriolis Siemens (modelo SITRANS F C MASS 2100); e cilindros de gases de alta pressão. As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam um diagrama esquemático e uma visão geral do sistema experimental (B), destacando os principais componentes que serão detalhados em sequência.

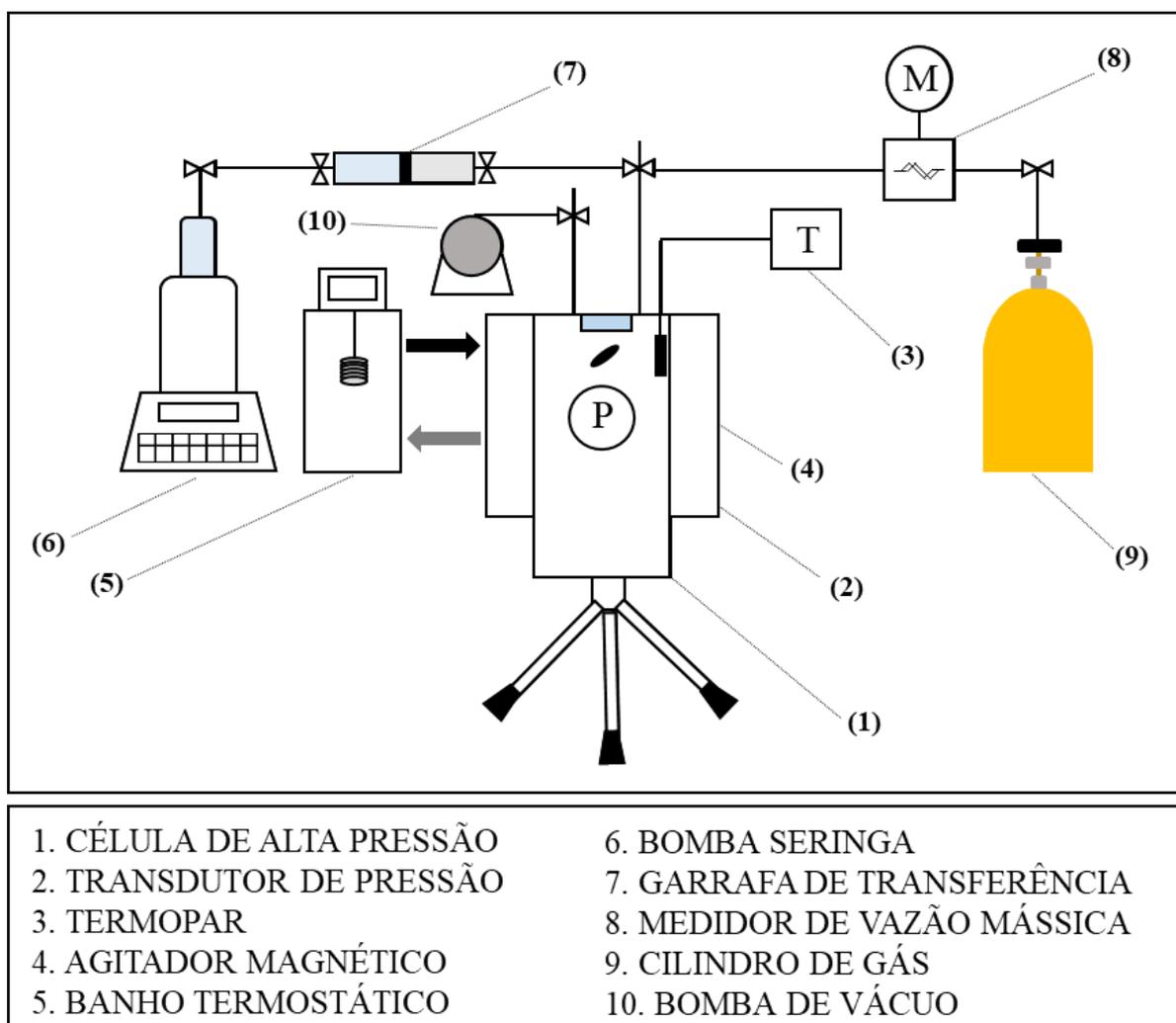


Figura 4.4: Desenho esquemático do sistema experimental (B).

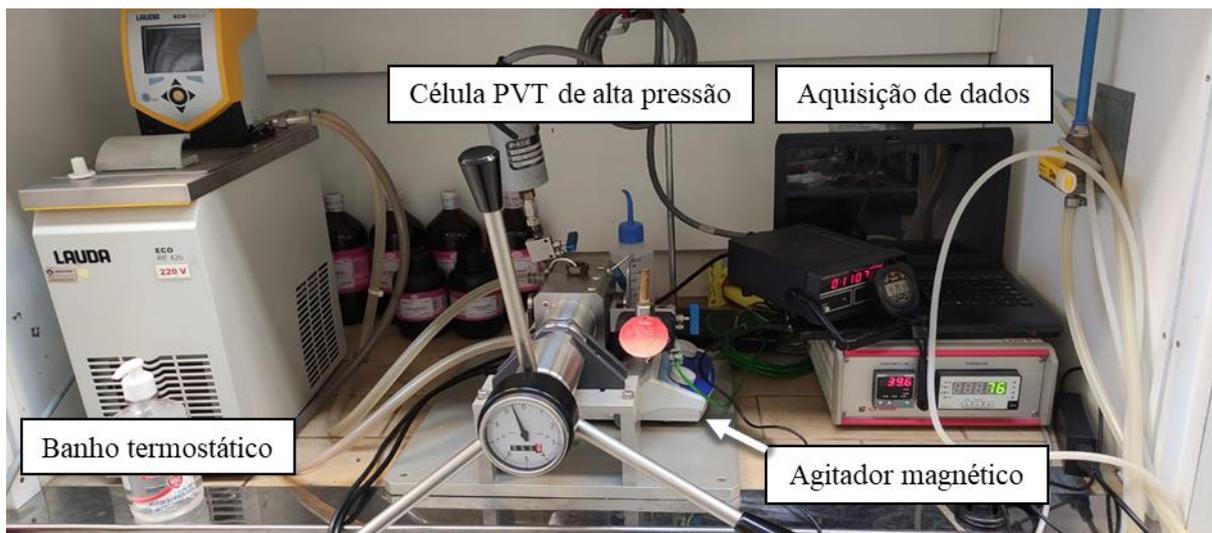


Figura 4.5: Aparato experimental (B).

A célula PVT de alta pressão possui volume variável (entre 8,2 e 29,8 cm³), através de um pistão móvel em seu interior. A posição deste pistão é controlada de forma manual e ela é projetada para trabalhar até uma máxima pressão de 70 MPa e temperatura de 180 °C. Em seu interior há uma barra magnética, controlada por um agitador magnético abaixo dela. Em sua parte posterior, há uma janela de safira pela qual é capaz de observar visualmente a formação e dissociação dos hidratos em seu interior. Além disso, existem dois transdutores de pressão (um com leitura em bar, com resolução de ± 1 bar, e o outro com leitura em psi, com resolução de ± 1 psi) e um medidor de temperatura (com resolução de $\pm 0,1$ °C). A Figura 4.6 mostra um esquema lateral deste equipamento.

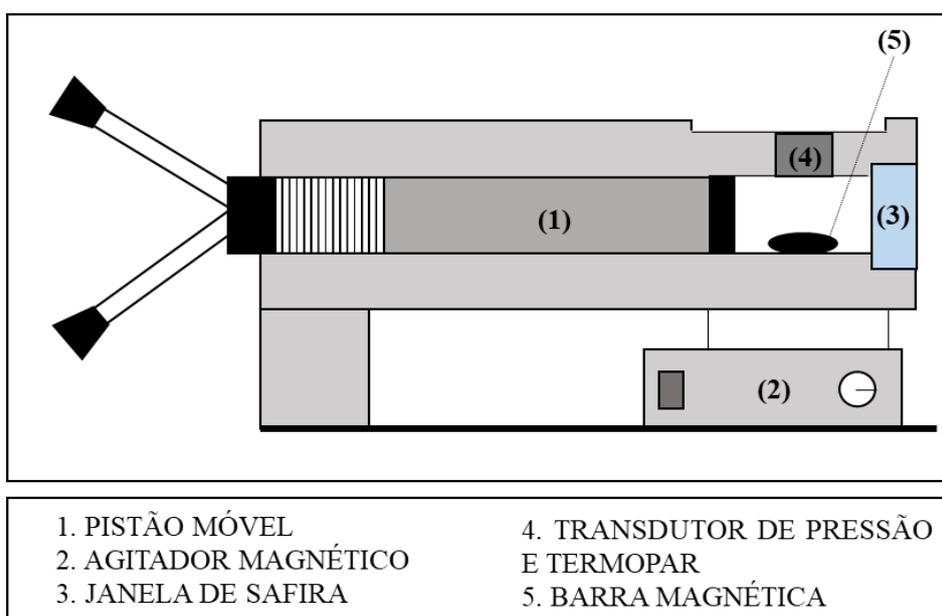


Figura 4.6: Esquema lateral da célula PVT do aparato (B).

O agitador magnético é capaz de promover uma homogeneização da mistura e auxiliar no equilíbrio de fases. Além disto, em ensaios de equilíbrio de hidratos ele acelera o processo de cristalização ou dissociação, visto que sua agitação favorece a dissolução do gás na fase aquosa e aumenta o número de colisões intermoleculares, intensificando suas energias e auxiliando a superar a barreira de energia de ativação requerida para a formação de hidratos. Neste trabalho foi utilizado um “lab-mix temp basic Fisherbrand”, com intervalo de velocidades que variam de 100 a 1400 RPM.

O banho termostático é de fundamental importância neste tipo de experimento, visto que é necessário realizar o resfriamento dos fluidos contidos dentro da célula de alta pressão para formação de hidratos e, posteriormente, aquecimento para dissociação dos hidratos e obtenção do ponto de equilíbrio das fases. Nestes experimentos foi utilizado um banho termostático Lauda Eco Gold, modelo RE 420 GN, capaz de operar em intervalos de temperatura de -20 °C a 200 °C, com possibilidade de criar rampas de temperatura e manter o aquecimento ou resfriamento a uma taxa constante. Segundo o fabricante, a estabilidade de temperatura deste equipamento é de $\pm 0,02$ °C, sua resolução de leitura é de $\pm 0,01$ °C.

Para o deslocamento dos fluidos para o interior da célula de alta pressão, foi utilizada uma bomba seringa de alta pressão da Teledyne Isco. O intervalo de vazão que ela opera é de 0,01 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 50 mL/min, para qualquer pressão até 69 MPa, e possui uma precisão de $\pm 0,3\%$. Esta bomba era conectada através de linhas e válvulas a uma garrafa de transferência a alta pressão em titânio, da JBV, pressão máxima de operação de 138 MPa e volume de 50 mL. Esta garrafa de transferência possui um pistão móvel em seu interior, separando o fluido hidráulico do fluido de processo, o qual era injetado dentro da célula de alta pressão para os ensaios de equilíbrio de hidratos.

De forma a monitorar a quantidade de gás a ser admitido dentro da célula PVT, foi utilizado um medidor de vazão mássica por efeito de Coriolis da Siemens. Este equipamento consegue medir a vazão do fluido de 0 a 30 kg/h com precisão $\leq 0,1\%$ da taxa. Sua pressão líquida máxima de operação é de 36,5 MPa e a temperatura de processo que ele pode ser utilizado é de -50 °C a 180 °C.

Este gás admitido na célula PVT era injetado diretamente através de cilindros de alta pressão contendo os gases. Havia três cilindros disponíveis, um contendo gás metano, outro dióxido de carbono e o outro, o gás natural sintético. Estes cilindros eram ligados à célula de alta pressão através de linhas e válvulas e a própria pressão destes gases dentro dos cilindros era responsável pelo deslocamento deles para o interior da célula.

Antes da admissão de novos fluidos dentro da célula, seu interior era drenado, a limpeza era feita com etanol e solventes (como hexano e diclorometano, caso necessário), passava-se ar comprimido para secar seu interior, por 30 minutos, e posteriormente, era feito vácuo por meio de uma bomba, também por 30 minutos. Depois destes procedimentos de limpeza, novos fluidos eram injetados através dos equipamentos já mencionados anteriormente, para realização de novos ensaios.

4.3 Metodologia experimental

Nesta seção estarão descritos os procedimentos experimentais adotados nos ensaios de hidratos realizados, a partir do aparato experimental (B), sendo subdividida em duas etapas: simulação da curva de equilíbrio de hidratos da mistura a ser estudada, de forma a estimar a temperatura inicial que será iniciado o teste; e o experimento para obtenção de dados de equilíbrio de hidratos, através do método PVT-isocórico de busca de temperatura.

A metodologia empregada para realização dos ensaios no aparato experimental (A), assim como os resultados obtidos, estão disponíveis no Apêndice C.

4.3.1 Dados das substâncias alimentadas na Célula PVT

Antes de iniciar o procedimento experimental em si, são realizados cálculos das quantidades em massa das substâncias que serão admitidas na célula. A partir destes cálculos, pode-se estimar as quantidades molares de cada substância da mistura gás/líquido que será testada.

A Tabela 4.3 apresenta as propriedades das substâncias e a pressão e temperatura de admissão na célula PVT. Os dados dos gases e da água destilada foram extraídos do NIST (2022), enquanto os dados da glicerina e dos sais são do próprio fabricante (Synth).

Tabela 4.3: Propriedades das substâncias e pressão e temperatura de admissão na célula de alta pressão.

Substância	Massa Molar (g/mol)	P (MPa)	T (°C)
CH ₄	16,0425	8,0	AMBIENTE (23 °C)
CO ₂	44,0095	10,0	AMBIENTE (23 °C)
C ₂ H ₆	30,0690	10,0	AMBIENTE (23 °C)
C ₃ H ₈	44,0956	10,0	AMBIENTE (23 °C)
n-C ₄ H ₁₀	58,1222	10,0	AMBIENTE (23 °C)
Água destilada	18,0153	0,3	AMBIENTE (23 °C)
Glicerina	92,09	0,3	AMBIENTE (23 °C)
Cloreto de Sódio	58,44	0,3	AMBIENTE (23 °C)
Cloreto de Potássio	74,55	0,3	AMBIENTE (23 °C)

Os testes experimentais conduzidos estão apresentados na Tabela 4.4. Nesta tabela se encontram as formulações utilizadas e as composições gasosas reais que foram admitidas dentro da célula. De líquido, eram injetados 5 mL, aproximadamente.

Tabela 4.4: Testes realizados e composição gasosa real.

Teste	Fluido (%massa)	Composição Gasosa Real (%mol)
1	Água Destilada	100% CH ₄
2	Água Destilada	73,958% CH ₄ + 26,042% CO ₂
3	Glicerina 10% (1)	75,578% CH ₄ + 24,422% CO ₂
4	Glicerina 20% (2)	73,873% CH ₄ + 26,127% CO ₂
5	Glicerina 30% (3)	75,718% CH ₄ + 24,282% CO ₂
6	Glicerina 40% (4)	75,735% CH ₄ + 24,265% CO ₂
7	Glicerina 10% + NaCl 5% (5)	74,908% CH ₄ + 25,092% CO ₂
8	Glicerina 10% + NaCl 10% (6)	74,769% CH ₄ + 25,231% CO ₂
9	Glicerina 10% + KCl 5% (7)	75,348% CH ₄ + 24,652% CO ₂
10	Glicerina 10% + NaCl 5% + KCl 5% (8)	73,796% CH ₄ + 26,204% CO ₂
11	Glicerina 10% + NaCl 10% + KCl 5% (9)	73,418% CH ₄ + 26,582% CO ₂
12	Glicerina 10% + NaCl 10% (10)	Gás Natural (Figura 4.1)
13	Fluido Base Glicerina	75,185% CH ₄ + 24,815% CO ₂
14	Fluido Base Olefina	73,690% CH ₄ + 26,310% CO ₂
15	Emulsão de Olefina Linear (1% Emulsificante)	70,266% CH ₄ + 29,734% CO ₂
16	Emulsão de Olefina Linear (3% Emulsificante)	70,676% CH ₄ + 29,324% CO ₂

O Teste 1 foi realizado com o objetivo de validar o procedimento experimental, somente utilizando gás metano e água destilada como fluido injetado. O Teste 2 foi realizado para obtenção da curva de equilíbrio de hidratos para uma situação sem inibidor, para a mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. Os Testes 3-6 foram os testes das soluções de glicerina

e água destilada (Soluções 1-4, Tabela 5.2). Os Testes 7-11 continham sais em sua composição (Soluções 5-9, Tabela 5.2). O Teste 12 foi realizado com gás natural e Solução 10 da Tabela 5.2, para comparação com o Teste 8. Os Testes 13 e 14 foram realizados com o fluido de perfuração base glicerina e base olefina, respectivamente. Os Testes 15 e 16 foram realizados com emulsão de olefina linear interna e água destilada, um contendo 1% e o outro 3% de emulsificante (%massa).

Os testes foram conduzidos para obtenção de pontos de equilíbrio correspondentes às pressões que poderiam ser encontradas na cabeça de um poço *offshore* considerando-se lâminas d'água ultraprofundas (maiores que 2000 m), entre 12 e 35 MPa.

4.3.2 Simulação da curva de equilíbrio de hidratos

Conhecendo-se a composição molar real da mistura gás/líquido alimentada na célula PVT, foram realizadas as simulações das curvas de equilíbrio de hidratos utilizando o modelo RKSA-Infochem, com a finalidade de se prever a temperatura de início de cada ensaio experimental. Os experimentos iniciaram a temperaturas 2 a 3 °C acima da temperatura de equilíbrio prevista pelo simulador.

Um exemplo de envelope de hidratos obtido através da equação de estado RKSA, para uma mistura CH₄ e H₂O, está apresentado na Figura 4.7.

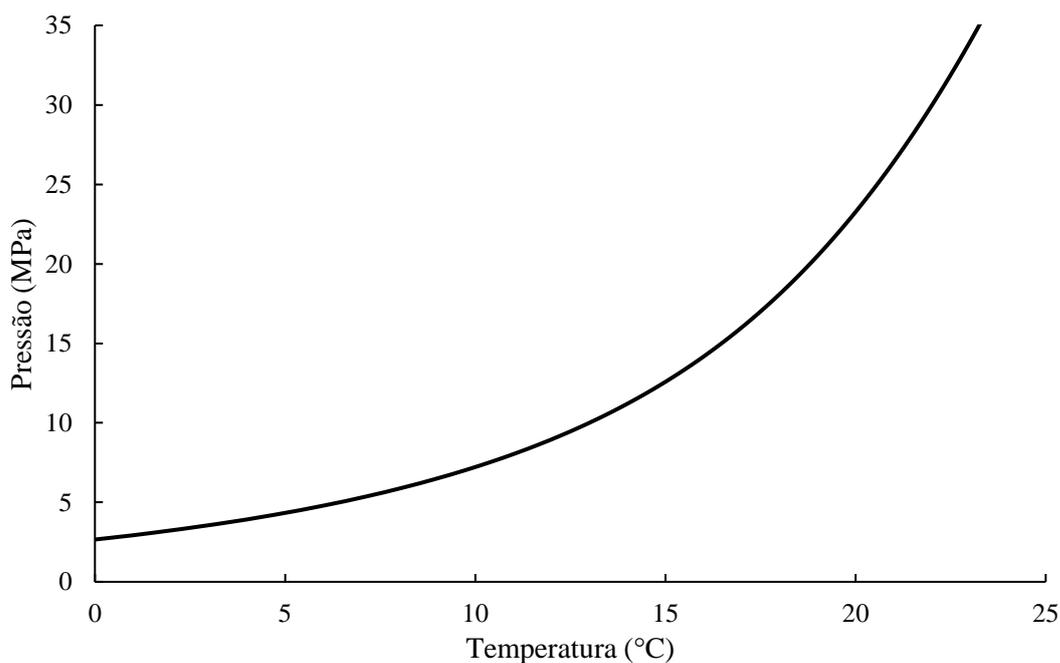


Figura 4.7: Curva de equilíbrio de hidratos de metano e água simulada com o modelo RKSA-Infochem.

4.3.3 Equilíbrio de hidratos através do método PVT isocórico

O procedimento experimental para obtenção de dados de equilíbrio de hidratos, através do método PVT isocórico, é composto por três etapas que serão descritas a seguir e seguem estágios similares aos descritos por Mohammadi *et al.* (2008b), Cha *et al.* (2016), Hu *et al.* (2017^{a, b}) e Menezes (2020). Tomando como referência a Figura 2.5 (Capítulo 2), as etapas são:

- I. O experimento se inicia 2 a 3 °C acima da temperatura de equilíbrio simulada (Ponto A). O primeiro segmento (AB) representa um rápido resfriamento do sistema, a uma taxa de 7,5 °C/h, com o *mixer* ligado a 1400 RPM. A formação do hidrato é detectada quando há uma queda de pressão acentuada, que ocorre devido ao consumo de gás para formação do hidrato e é uma característica de mudança de fase (segmento BC). Nesta etapa, eram esperados 45 minutos para estabilização da pressão e temperatura das fases contidas dentro da célula de alta pressão.
- II. O segundo estágio (CD) é o aquecimento rápido do sistema (5 °C/h), durante o qual o aumento de pressão ocorre devido à compressão do gás (maiores excitações moleculares).
- III. O último segmento (DE) é caracterizado por um aquecimento lento do sistema (0,5 – 1 °C/h), no qual a dissociação do hidrato se inicia, até atingir o ponto de equilíbrio termodinâmico do sistema (E), determinado pela interseção entre as curvas de resfriamento e aquecimento. Nesta etapa, o *mixer* é colocado em baixa rotação (500 RPM), para evitar que sua agitação provoque uma dissociação prematura do hidrato.
- IV. Após estes estágios, a célula era despressurizada e sua temperatura elevada para 50 °C, para dissociar totalmente qualquer partícula de fase sólida que restou dentro dela.

A Figura 4.8 ilustra todos os passos empregados durante os ensaios experimentais utilizando a célula PVT, através do método isocórico. Esta figura foi obtida a partir de um dos testes realizados com a solução que continha 10% de glicerina, para obtenção da condição de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em pressão de aproximadamente 22 MPa.

Para realização dos ensaios de hidratos, alguns testes demoravam em torno de 12 h, enquanto outros necessitaram 48 h para determinação do ponto de equilíbrio. Foram realizados mais de 70 experimentos distintos no decorrer deste trabalho.

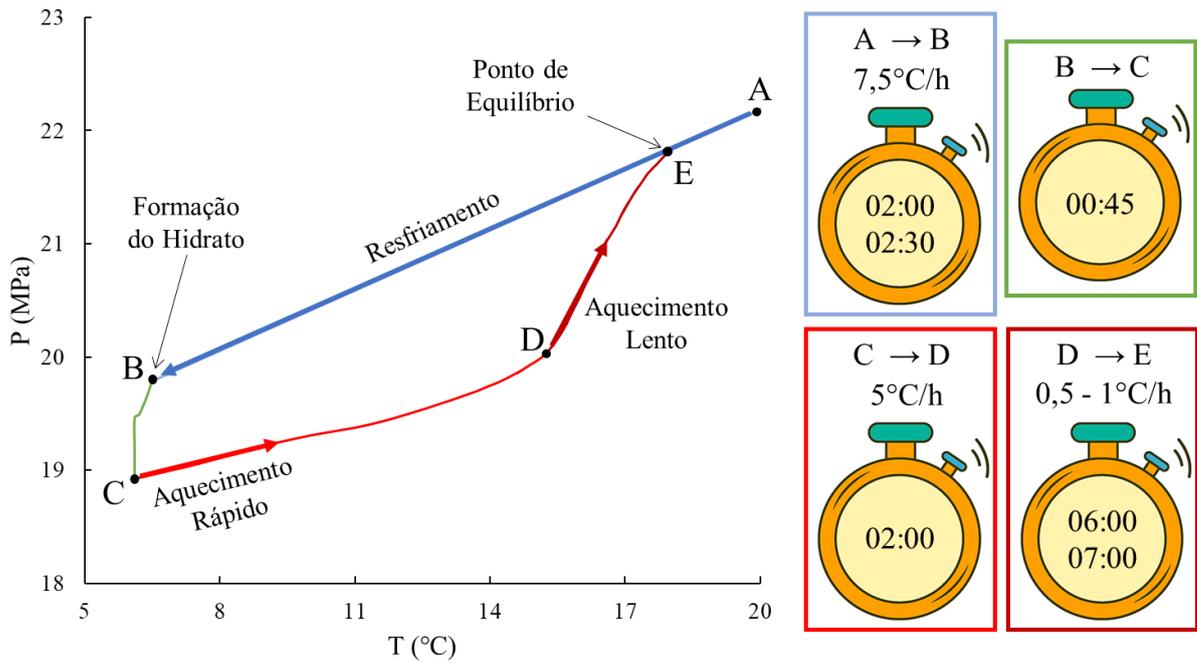


Figura 4.8: Estágios experimentais empregados para ensaios de hidratos através do método isocórico em célula PVT.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados os resultados experimentais de equilíbrio de hidratos utilizando o método PVT isocórico. Primeiramente, serão mostrados os resultados de validação do procedimento experimental através dos dados de equilíbrio de hidratos de metano em água destilada obtidos e, posteriormente, os resultados dos ensaios dos testes com misturas de gases, ao adicionar glicerina e sais à água destilada, como inibidores termodinâmicos. Da mesma forma, serão exibidos os dados experimentais para a emulsão de olefina linear e água destilada. Os experimentos realizados com os fluidos de perfuração base glicerina e base olefina também serão discutidos.

Ao final do capítulo são testadas cinco correlações matemáticas da literatura nos dados gerados e dois novos modelos matemáticos empíricos são propostos, para predição da temperatura de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em situações de campo.

5.1 Validação do procedimento experimental

Através do procedimento experimental descrito no capítulo anterior, foram realizados 4 ensaios de forma a validá-lo. A Figura 5.1 apresenta os 4 pontos de equilíbrio obtidos nestes ensaios (em vermelho) e a curva de equilíbrio obtida através da simulação utilizando a equação de estado RKSA.

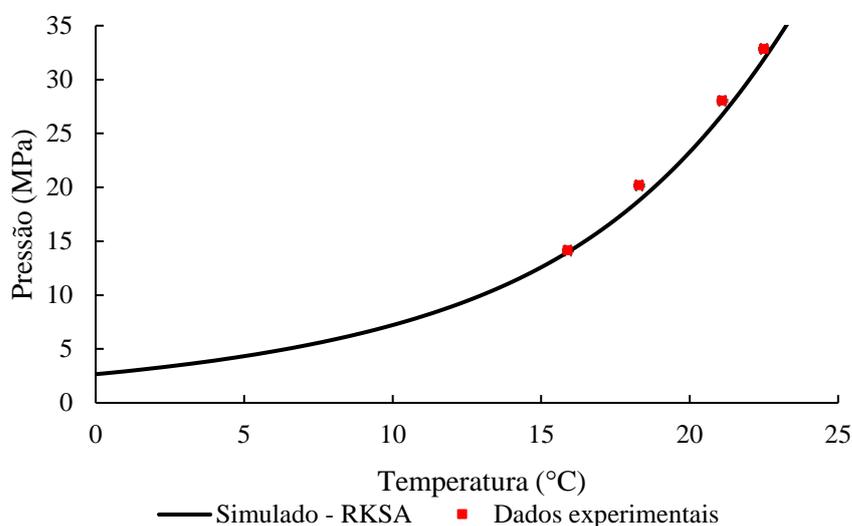


Figura 5.1: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ em água através do método PVT isocórico.

A Tabela 5.1 apresenta os valores numéricos de pressão e temperatura para os dados de dissociação plotados na figura acima. Cada ponto foi obtido através de um ensaio distinto e os dados apresentam uma boa concordância com os resultados de simulação. As incertezas experimentais para todos os testes realizados foram de $\pm 0,1$ °C e ± 10 psi ($\pm 0,07$ MPa).

Temperaturas ligeiramente menores são observadas para os dados experimentais, em relação aos resultados simulados, devido à presença de cavidades vazias nas estruturas reais dos hidratos, o que leva a configurações menos estáveis, com menores temperaturas de dissociação (MENEZES, 2020).

Tabela 5.1: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ em água e desvios absolutos em relação aos valores simulados.

P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
14,13	15,9	15,98	0,08
20,17	18,3	18,87	0,57
28,02	21,1	21,47	0,37
32,84	22,5	22,74	0,24

As curvas referentes aos ensaios experimentais, das quais foram extraídos os dados de equilíbrio podem ser observadas na Figura 5.2.

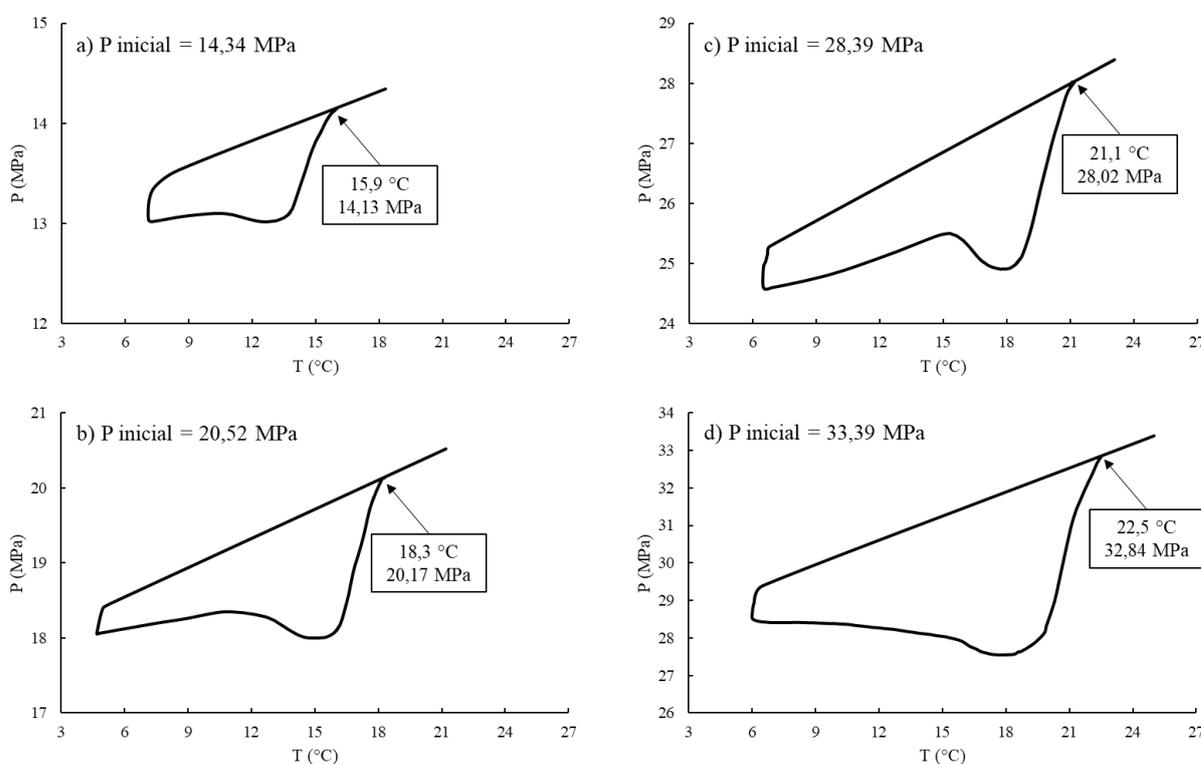


Figura 5.2: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH₄ em água.

Em todos os ensaios apresentados na Figura 5.2, observou-se uma recristalização do hidrato logo antes do início da sua dissociação, por talvez ocorrer uma ocupação de estruturas vagas e limitação difusional (GUPTA, 2007; MENEZES, 2020). Os trabalhos de Heidaryan (2020) e Miyamoto *et al.* (2020) também registram, em seus experimentos, a ocorrência desta recristalização. Este rearranjo pode ter ocorrido devido ao tamanho das moléculas hóspedes (moléculas de CH₄) serem pequenas comparadas ao tamanho das cavidades formadas na estrutura SI do hidrato.

A estrutura de hidrato SI possui dois tipos de cavidades, a 5¹² e a 5¹²6², como já mostrado na Figura 2.2. Segundo Christiansen e Sloan Jr. (1984), a cavidade 5¹² possui tamanho de 0,503 nm e a 5¹²6², 0,586 nm. Enquanto a molécula de CH₄ possui 0,436 nm de tamanho, correspondendo a baixos valores de razão de tamanho hóspede/cavidade, de 0,867 e 0,744, respectivamente. Tendo assim espaço para ocorrer o rearranjo cristalino, que foi observado com mais proeminência na Figura 5.2c.

Outra peculiaridade que se observou ao comparar os ensaios das Figuras 5.2a, 5.2b e 5.2c, com o da 5.2d, é que a formação o hidrato continua a ocorrer neste último ensaio, mesmo na etapa de aquecimento lento. Isto pode ter ocorrido por dois motivos: i) a pressão não se estabilizou após a queda de pressão repentina que ocorre quando o hidrato se forma; e ii) baixa taxa de aquecimento empregada. Como a taxa de aquecimento foi a mesma para todos os 4 ensaios, se conclui que a queda de pressão é mais acentuada para maiores pressões, ou seja, há uma maior quantidade de hidrato formado e sua estabilização demora mais tempo para ocorrer, em relação aos outros casos.

5.2 Hidratos de metano e dióxido de carbono em água

Após a validação do procedimento experimental, foram realizados 6 ensaios experimentais de equilíbrio de hidratos em misturas gasosas de metano e dióxido de carbono, em proporção teórica molar de 75%/25%, em água destilada. Os pontos de equilíbrio obtidos podem ser observados na Figura 5.3, juntamente com a simulação realizada através da EDE RKSA.

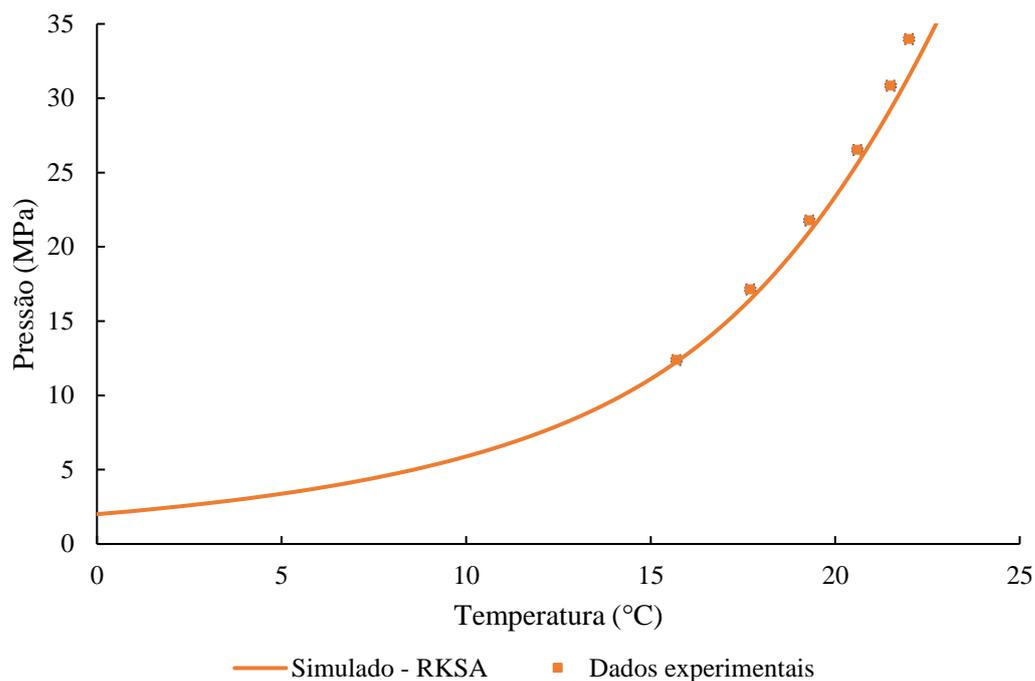


Figura 5.3: Dados de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 em água através do método PVT isocórico.

A Tabela 5.2 apresenta os valores numéricos para os dados simulados da figura acima, através da EDE RKSA, e uma comparação com os dados experimentais obtidos, apresentando também uma boa concordância.

Tabela 5.2: Dados de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 em água e desvios absolutos em relação aos valores simulados.

P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,38	15,7	15,77	0,07
17,13	17,7	17,97	0,27
21,77	19,3	19,53	0,23
26,52	20,6	20,84	0,24
30,84	21,5	21,86	0,36
33,98	22,0	22,53	0,53

As curvas referentes aos ensaios experimentais, das quais foram extraídos os dados de equilíbrio podem ser observadas na Figura 5.4. Para estes ensaios não se observa, de forma proeminente, a recristalização do hidrato logo antes de sua dissociação. Isto pode ter ocorrido devido à molécula de CO_2 estar mais diluído em água que o CH_4 .

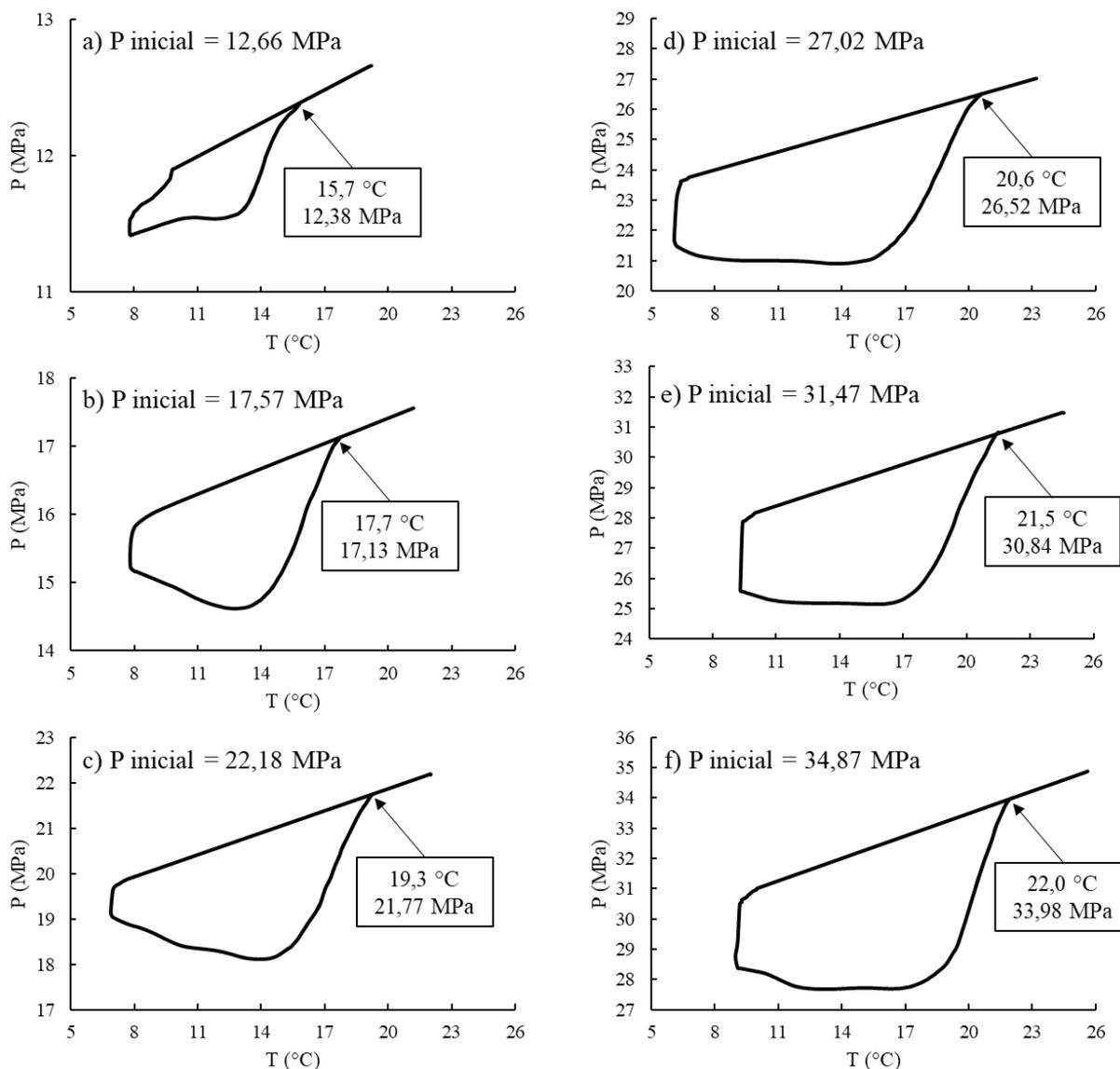


Figura 5.4: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH_4 e CO_2 em água.

5.3 Hidratos de metano e dióxido de carbono em soluções de glicerina

Nesta etapa, os ensaios foram realizados utilizando como fase líquida, glicerina em água destilada, em diferentes concentrações, e como fase gasosa misturas de metano e dióxido de carbono na composição 75/25 molar.

Para cada concentração de glicerina na fase aquosa, foram realizados 5 ensaios. Os pontos de equilíbrio obtidos experimentalmente para todos os testes podem ser observados na Figura 5.5, juntamente com as simulações utilizando a equação de estado RKSA. Os dados sem

inibidor são os mesmos já apresentados na Figura 5.3 e serviram como base para avaliar o comportamento da inibição termodinâmica provocada pela adição de glicerina.

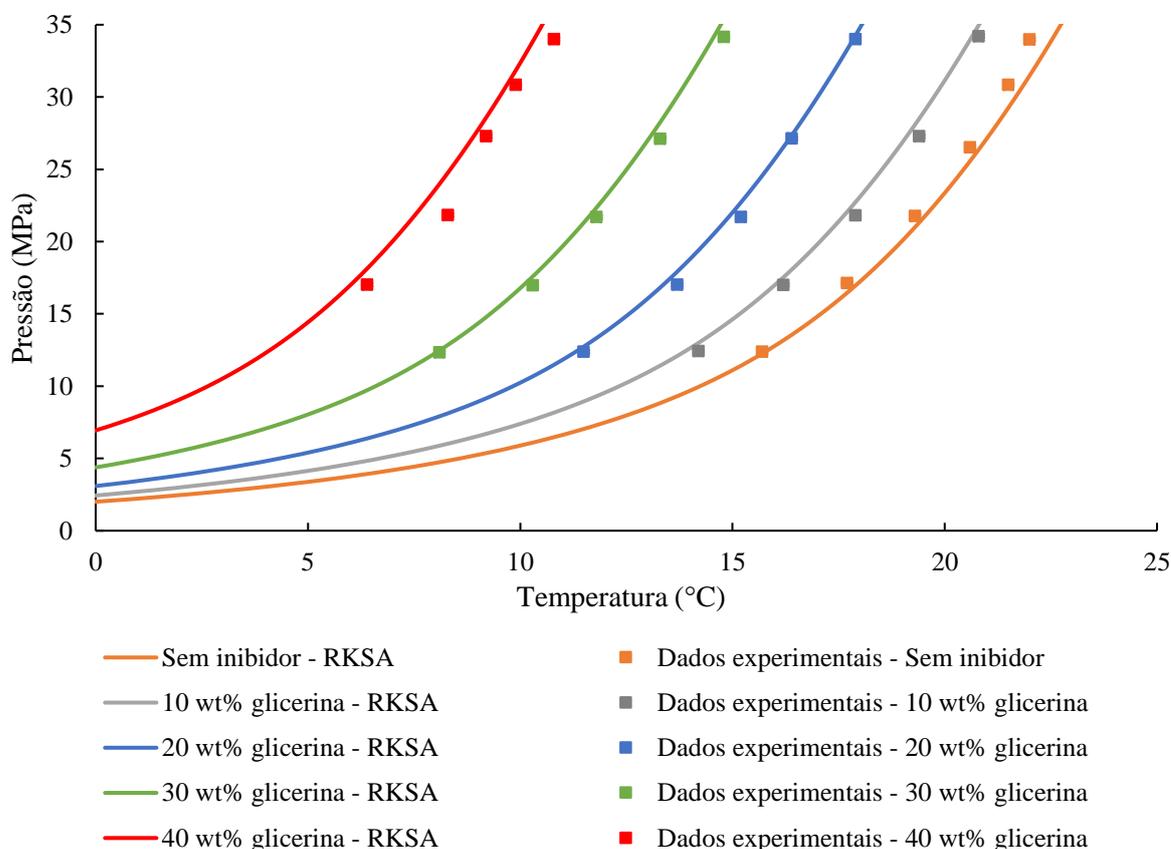


Figura 5.5: Dados de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 em soluções aquosas de glicerina através do método PVT isocórico.

Nota-se que, os pontos de equilíbrio termodinâmico para as soluções de glicerina se encontram à direita da curva, enquanto para o fluido sem inibidor, situam-se à esquerda (devido à presença de cavidades vazias). Este fenômeno, de dissociação tardia, também é observado ao utilizar-se metanol como inibidor de hidratos, e é explicado pela incorporação da molécula de metanol na estrutura do hidrato (SHIN *et al.*, 2013; MCLAURIN *et al.*, 2014). Líquidos iônicos também podem agir da mesma maneira, compondo a estrutura dos hidratos ao serem hóspedes das cadeias catiônicas dentro das gaiolas e incorporando moléculas aniônicas na rede do hidrato ao invés das moléculas de água (DESCHAMPS AND DALMAZZONE, 2010; KOBORI *et al.*, 2015; MENEZES *et al.*, 2020).

Esta incorporação das moléculas do inibidor dentro da rede de hidratos ou presas nas cavidades podem afetar a heterogeneidade estrutural e as propriedades características do hidrato, estendendo o processo de dissociação (MENEZES *et al.*, 2020). Talvez ocorra o mesmo com a molécula de glicerol, porém são necessários mais estudos acerca destas composições

utilizando difração de raios-X ou espectroscopia por ressonância nuclear magnética, para se avaliar a estrutura e composição tanto das cavidades, quanto das moléculas hóspedes dentro da estrutura do hidrato. Outra possibilidade existente é a Equação de Estado aplicada não conseguir prever com exatidão a diminuição na atividade de água provocada pelas moléculas de glicerol, apresentando deslocamentos maiores na curva de equilíbrio, do que o que é realmente observado experimentalmente.

A Tabela 5.3 apresenta os valores numéricos para os dados simulados da Figura 5.5 e uma comparação com os dados experimentais obtidos, apresentando boa concordância, com desvios menores que 1 °C para todos os casos. As curvas referentes aos ensaios experimentais, das quais foram extraídos os dados de equilíbrio podem ser observadas nas Figuras 5.6-5.9.

Tabela 5.3: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ em soluções aquosas de glicerina e desvios absolutos em relação aos valores simulados.

Glicerina 10 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,42	14,2	13,89	0,31
17,00	16,2	16,00	0,20
21,82	17,9	17,63	0,27
27,28	19,4	19,10	0,30
34,20	20,8	20,65	0,15
Glicerina 20 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,38	11,5	11,31	0,19
17,02	13,7	13,37	0,33
21,71	15,2	14,91	0,29
27,14	16,4	16,35	0,05
34,01	17,9	17,85	0,05
Glicerina 30 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,33	8,1	8,03	0,07
16,98	10,3	10,08	0,22
21,69	11,8	11,61	0,19
27,12	13,3	13,03	0,27
34,16	14,8	14,56	0,24
Glicerina 40 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
17,02	6,4	6,01	0,39
21,83	8,3	7,52	0,78
27,30	9,2	8,91	0,29
30,85	9,9	9,69	0,21
34,00	10,8	10,33	0,47

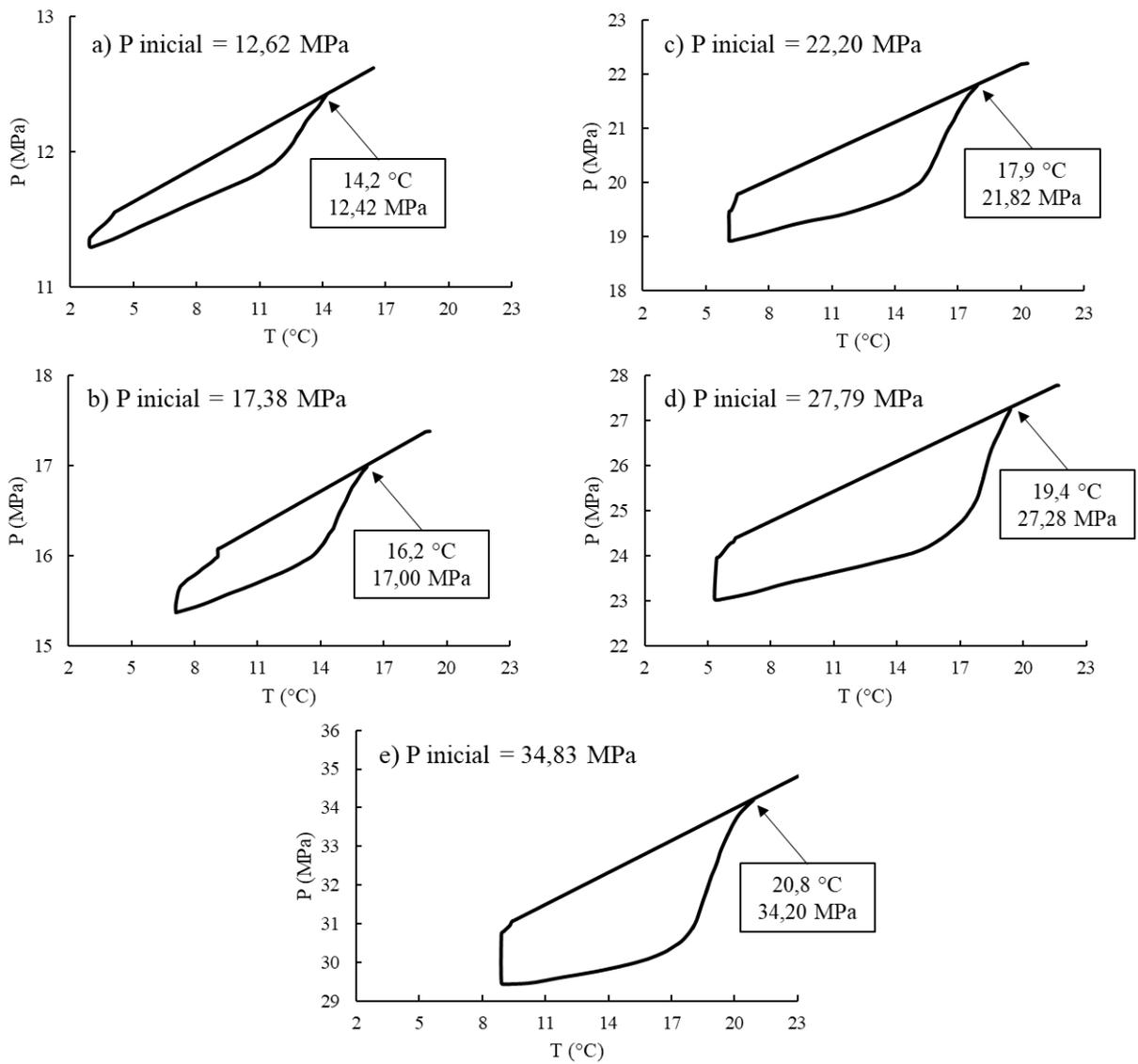


Figura 5.6: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução aquosa de 10% de glicerina.

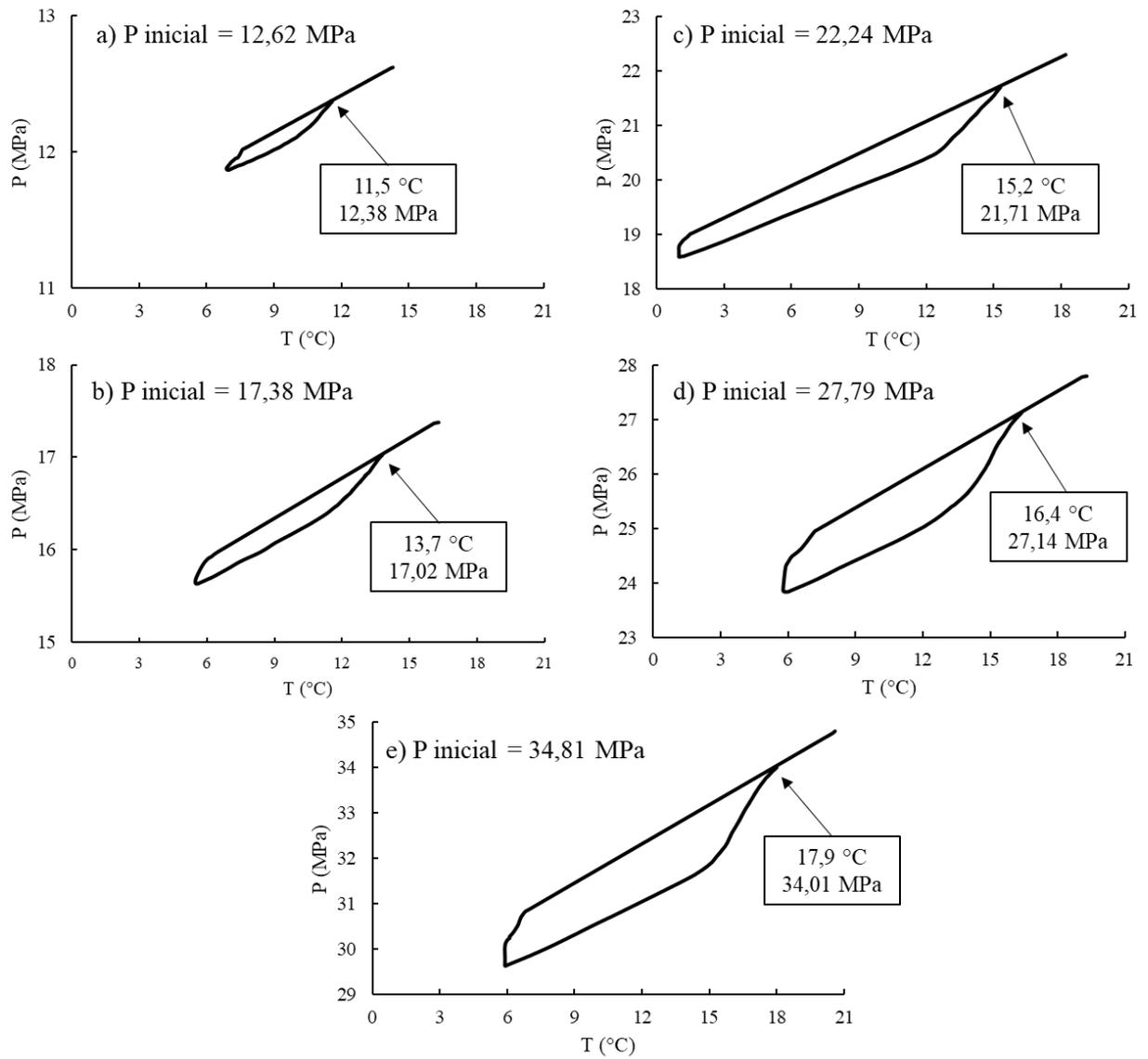


Figura 5.7: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução aquosa de 20% de glicerina.

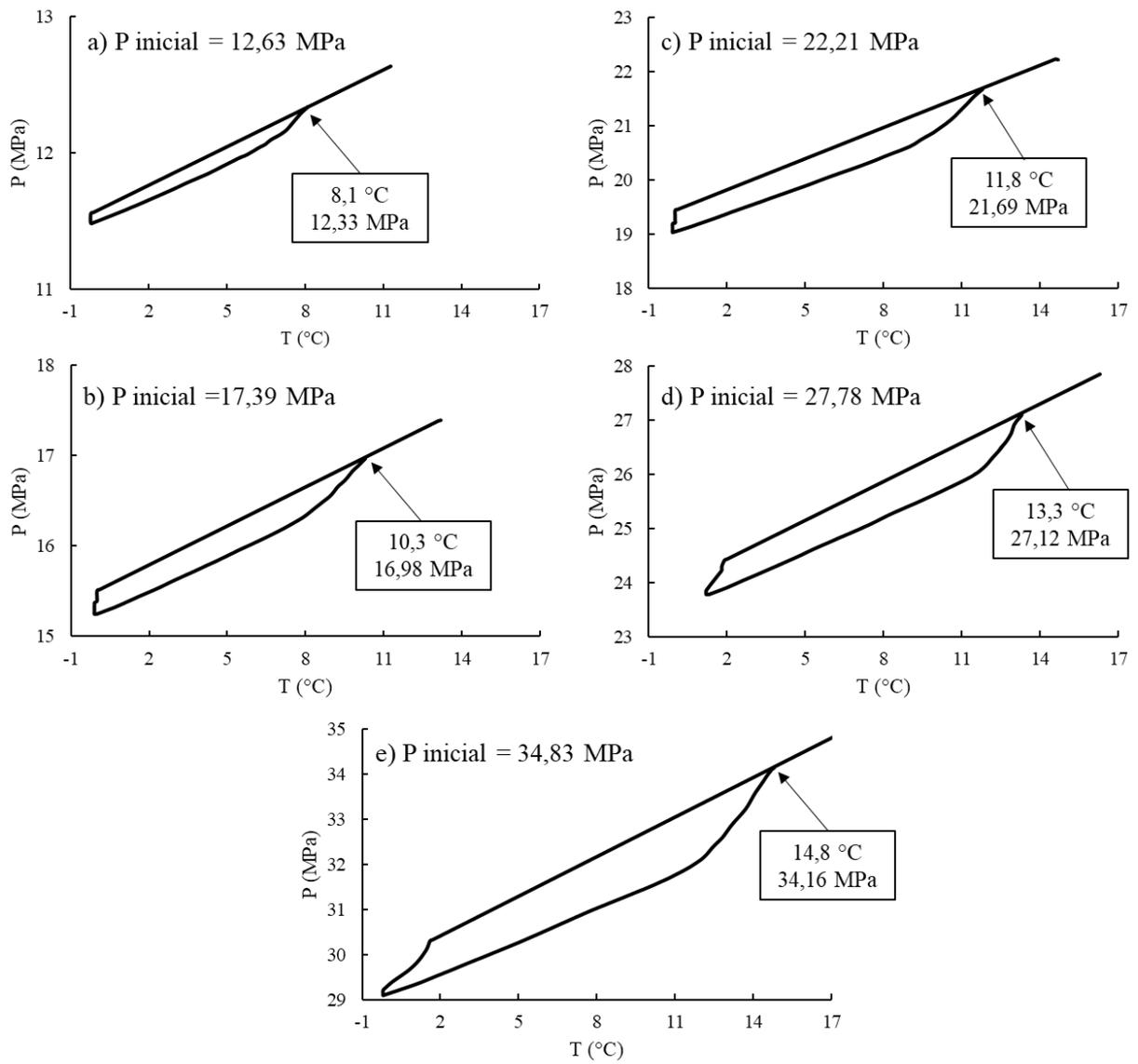


Figura 5.8: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução aquosa de 30% de glicerina.

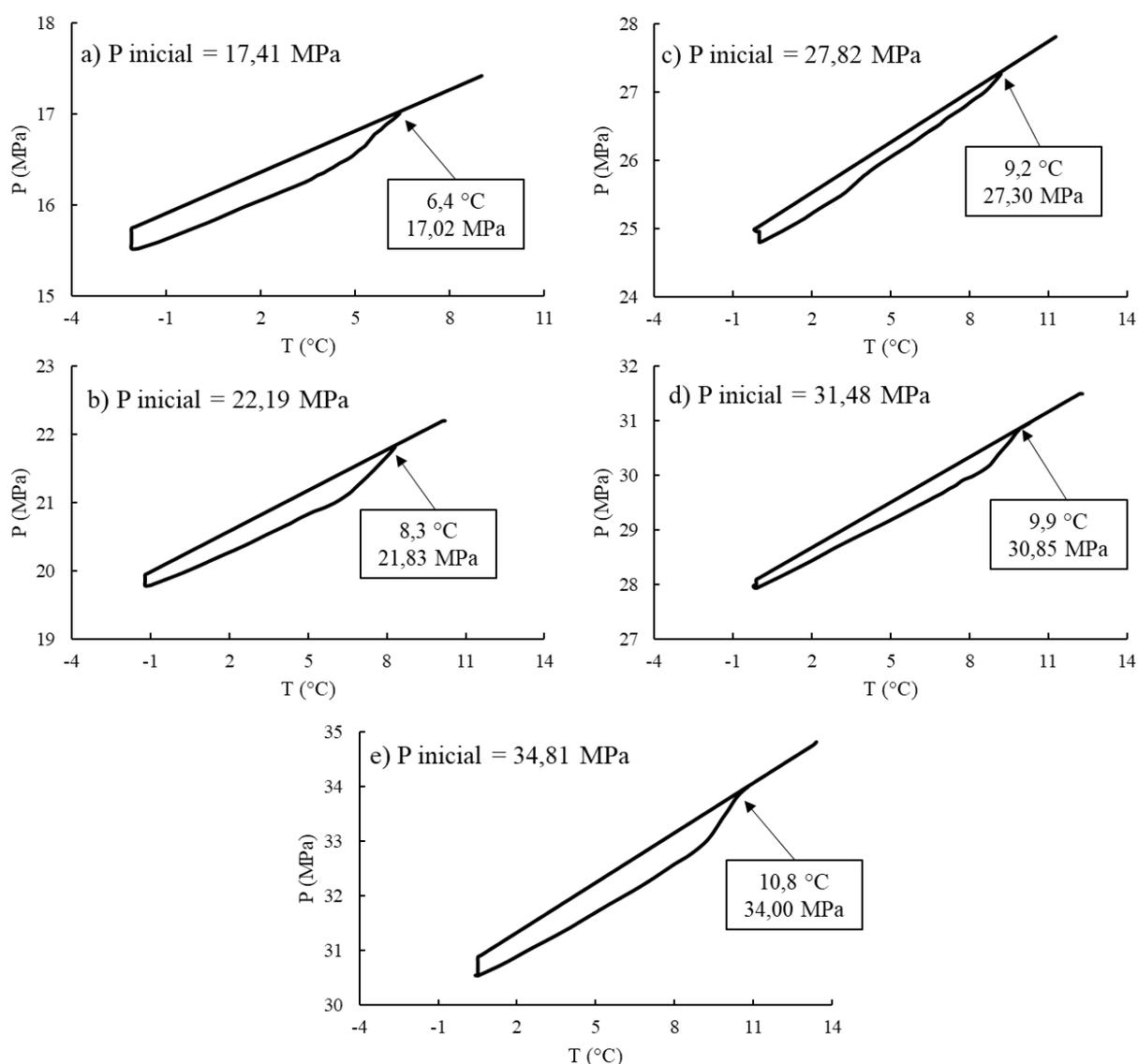


Figura 5.9: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução aquosa de 40% de glicerina.

De antemão observa-se que o aumento da concentração de glicerina diminui a quantidade de hidrato formado, visto que a queda de pressão ocasionada pela nucleação e crescimento fica menos acentuada a cada aumento de concentração. Isto pode ser observado melhor na Figura 5.10, onde foram agrupados os gráficos correspondentes a pressão de equilíbrio de aproximadamente 22 MPa e utilizada uma mesma escala.

Para 10% em massa de inibidor, se observa uma queda de pressão de 0,81 MPa, aproximadamente, em 45 min de tempo de espera para estabilização da pressão e temperatura do sistema. Para as concentrações mássicas de 20%, 30% e 40% a pressão diminuiu 0,47 MPa, 0,38 MPa e 0,14 MPa, respectivamente. Além disso, as temperaturas de formação dos primeiros cristais foram: 6,5 °C, 1,4 °C, 0 °C e -1,2 °C para estas mesmas concentrações, ressaltando que

a glicerina atua bem como inibidor termodinâmico de hidratos, além de diminuir a quantidade de hidrato formado no sistema.

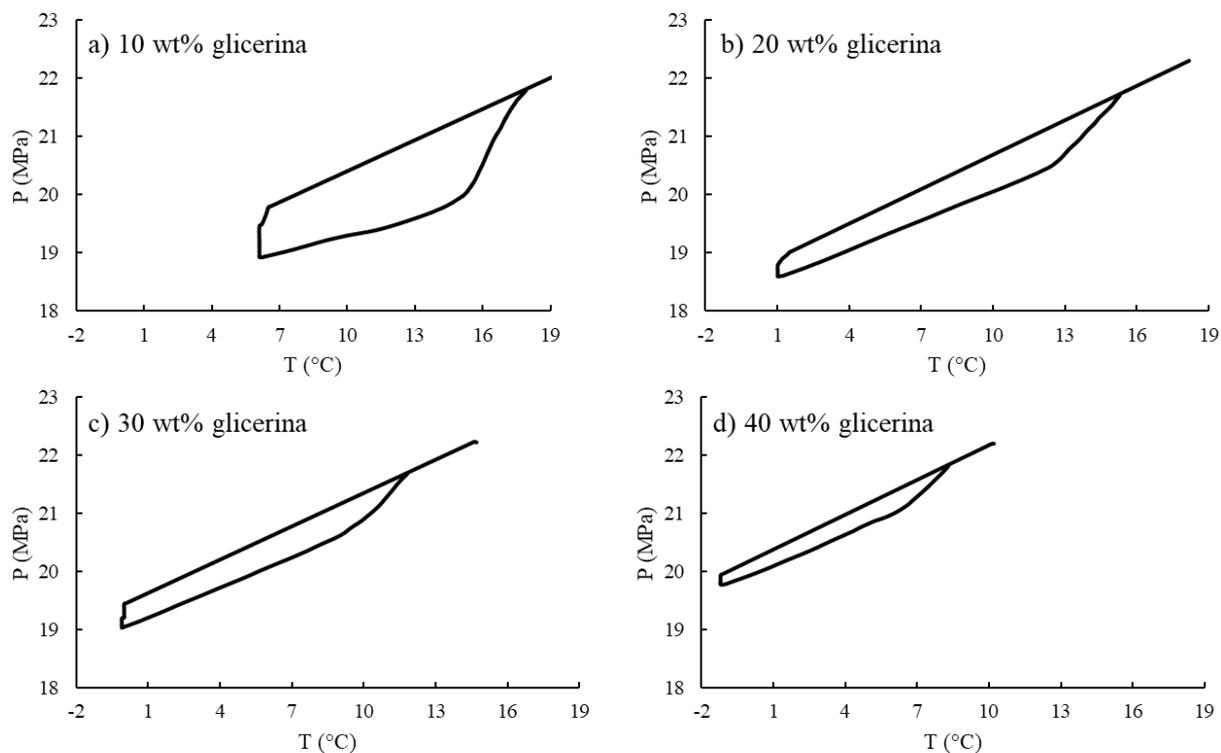


Figura 5.10: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos de CH_4 e CO_2 em soluções aquosas de glicerina (ponto de equilíbrio em, aproximadamente, 22 MPa).

O efeito da supressão de temperatura, isto é, o quanto a curva de equilíbrio se desloca para a esquerda, ao adicionar ao utilizar glicerina como inibidor termodinâmico, também foi avaliado e está apresentado na Figura 5.11. Este efeito de supressão foi calculado através da média da subtração dos valores simulados, para uma condição sem inibidor e concentração gasosa molar de 75/25 para CH_4/CO_2 , pelos valores experimentais apresentados na Tabela 5.3.

Para 10% em massa de glicerina, a supressão de temperatura média provocada pela adição de glicerina no sistema foi de 1,7 °C aproximadamente. Para as concentrações mássicas de 20, 30 e 40%, os valores médios foram 4,4, 7,7 e 11,7 °C. Atingindo um máximo de supressão de 12°C para a solução de 40% a maiores pressões. Observa-se que esta relação é linear, conforme apresentado no gráfico.

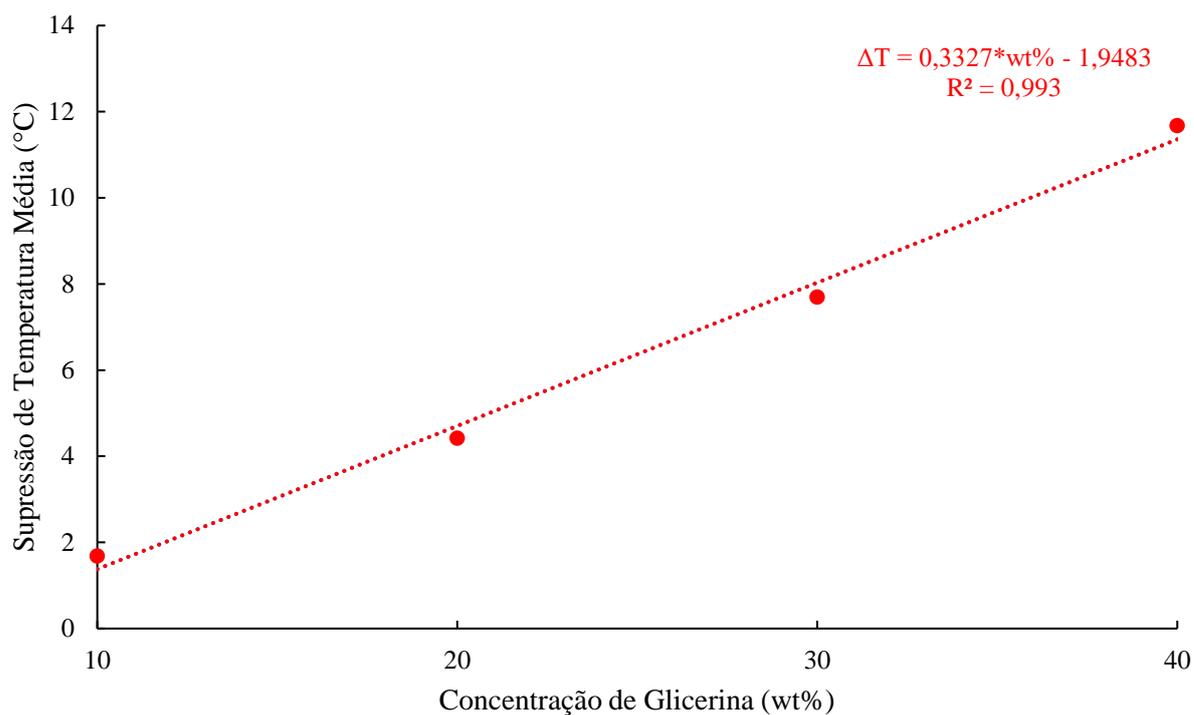


Figura 5.11: Efeito da supressão de temperatura no equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 provocada pela adição de glicerina.

As simulações realizadas com o modelo CPA-Infochem não apresentaram bons resultados de ajuste em relação aos dados experimentais para glicerina atuando como inibidor termodinâmico (Figura 5.12). Foram ocasionados desvios de até 4 °C para a esquerda, dando uma falsa impressão de que a glicerina pode inibir hidratos mais do que seu real potencial de inibição, não sendo recomendado para cálculos de equilíbrio de hidratos para este tipo de composição.

Todavia, com os dados experimentais de outros autores apresentados no Capítulo 3 e os novos dados experimentais obtidos neste trabalho, parâmetros de interação podem ser obtidos e adicionados a este modelo, tornando-o capaz de prever resultados aceitáveis para o equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em soluções aquosas contendo glicerina.

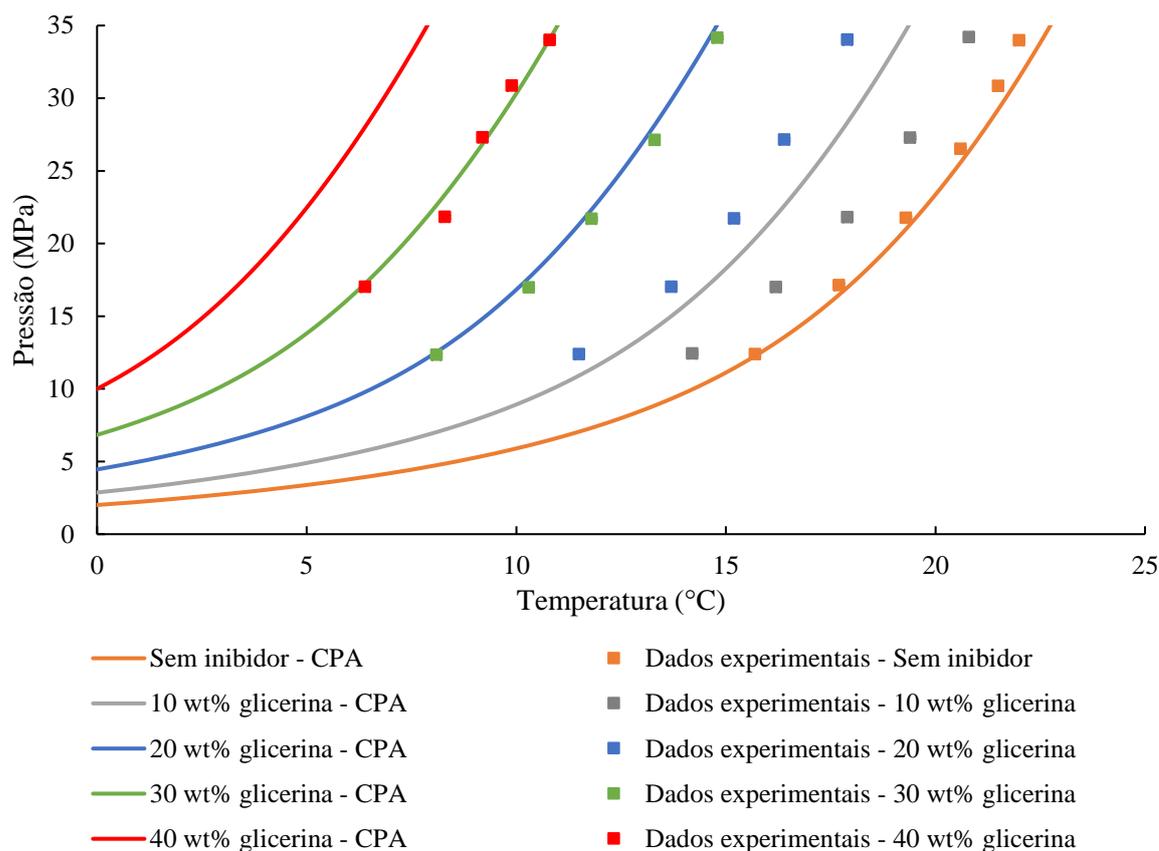


Figura 5.12: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação do modelo CPA-Infochem.

No Teste 3 da Tabela 4.4 (10% em massa de glicerina), foram registradas imagens da formação e dissociação do hidrato no experimento do ponto de equilíbrio de aproximadamente 22 MPa. Na Figura 5.13, os pontos vermelhos mostram onde foram feitos estes registros.

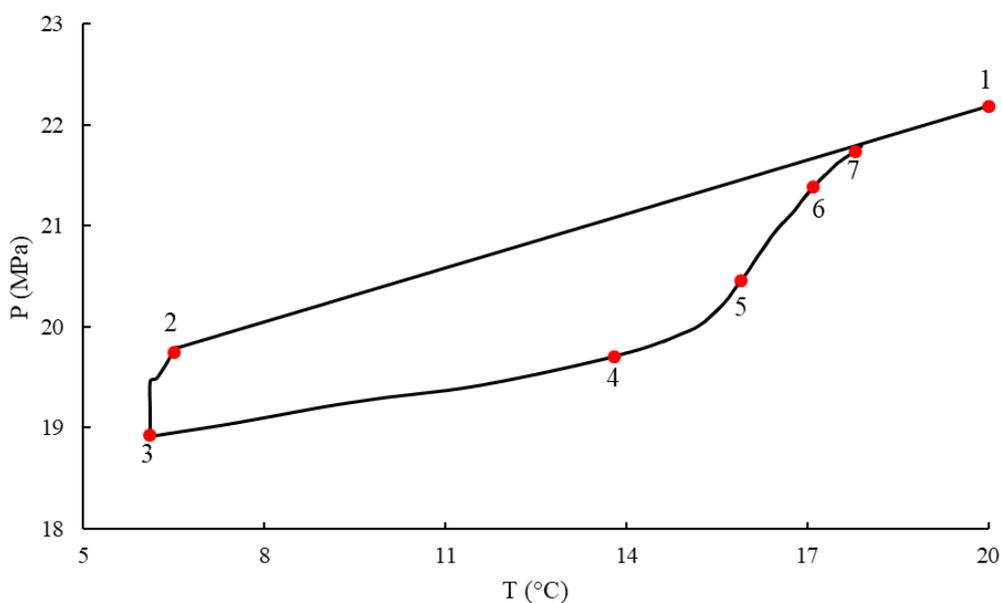


Figura 5.13: Curva do ensaio experimental de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução aquosa com 10% de glicerina.

Estes pontos registram as seguintes situações:

- 1 = início do procedimento experimental;
- 2 = início do aparecimento de cristais;
- 3 = hidrato estabilizado (após nucleação e crescimento);
- 4 – 7 = dissociação do hidrato.

Os registros estão apresentados na Figura 5.14, juntamente com as pressões e temperaturas de cada situação. Nota-se que o *mixer* ao ser ativado facilita a incorporação do gás na fase líquida, auxiliando no processo de formação de hidratos (1). Os cristais de hidratos formados (2) começam a crescer e se aglomerar, até o crescimento total deste (3). Ao se iniciar a etapa de dissociação, o hidrato começa a diminuir de tamanho até sua completa dissolução na fase líquida (4-7).

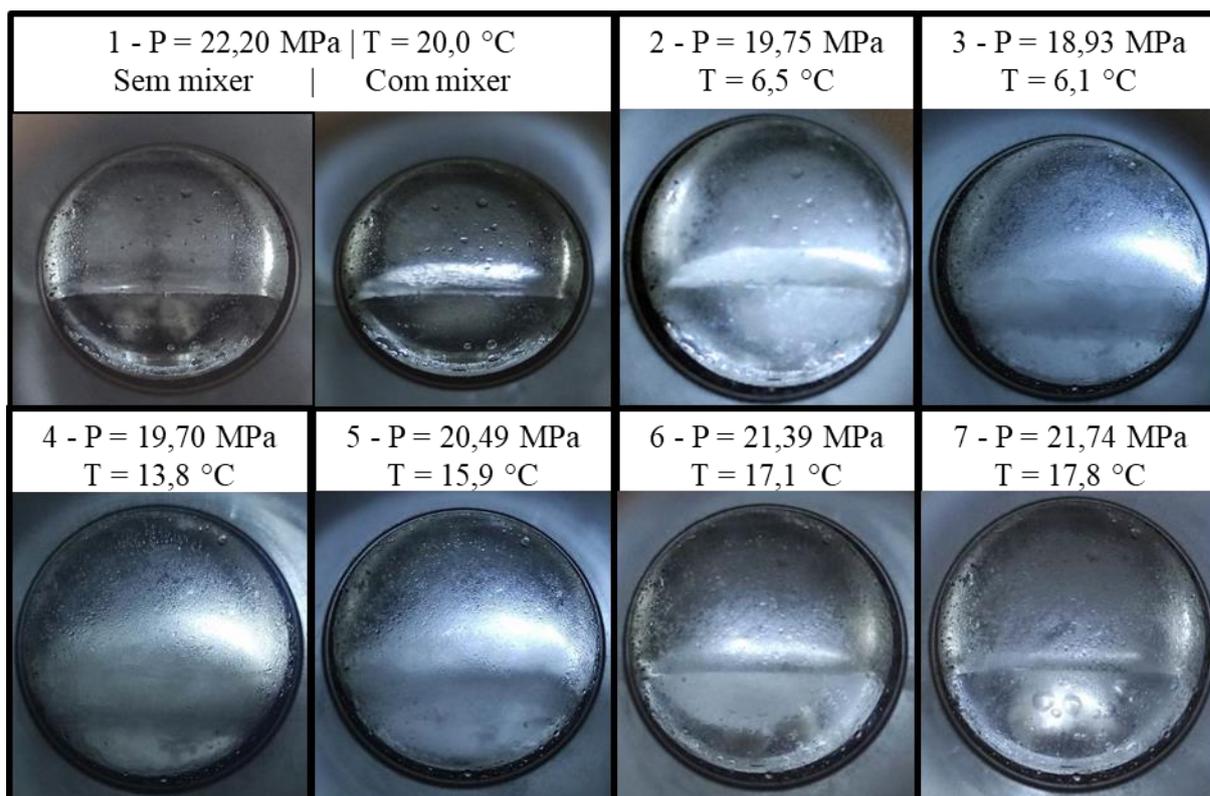


Figura 5.14: Registros do ensaio experimental de hidratos de CH₄ e CO₂ em solução aquosa 10% de glicerina.

5.4 Hidratos de metano e dióxido de carbono em solução de glicerina com sais

Os experimentos, neste estágio, foram realizados utilizando como fase líquida, glicerina e sais (NaCl e KCl) em água destilada, em diferentes concentrações, e como fase gasosa misturas de metano e dióxido de carbono na composição 75/25 molar.

Para cada concentração de glicerina e sais na fase aquosa, foram realizados 5 ensaios. Os pontos de equilíbrio obtidos experimentalmente para todos os testes podem ser observados na Figura 5.15, juntamente com as simulações realizadas utilizando o modelo RKSA-Infochem. Estes ensaios foram realizados utilizando como solução base a de 10% de glicerina em fase aquosa, aumentando somente a quantidade de sais nesta solução base.

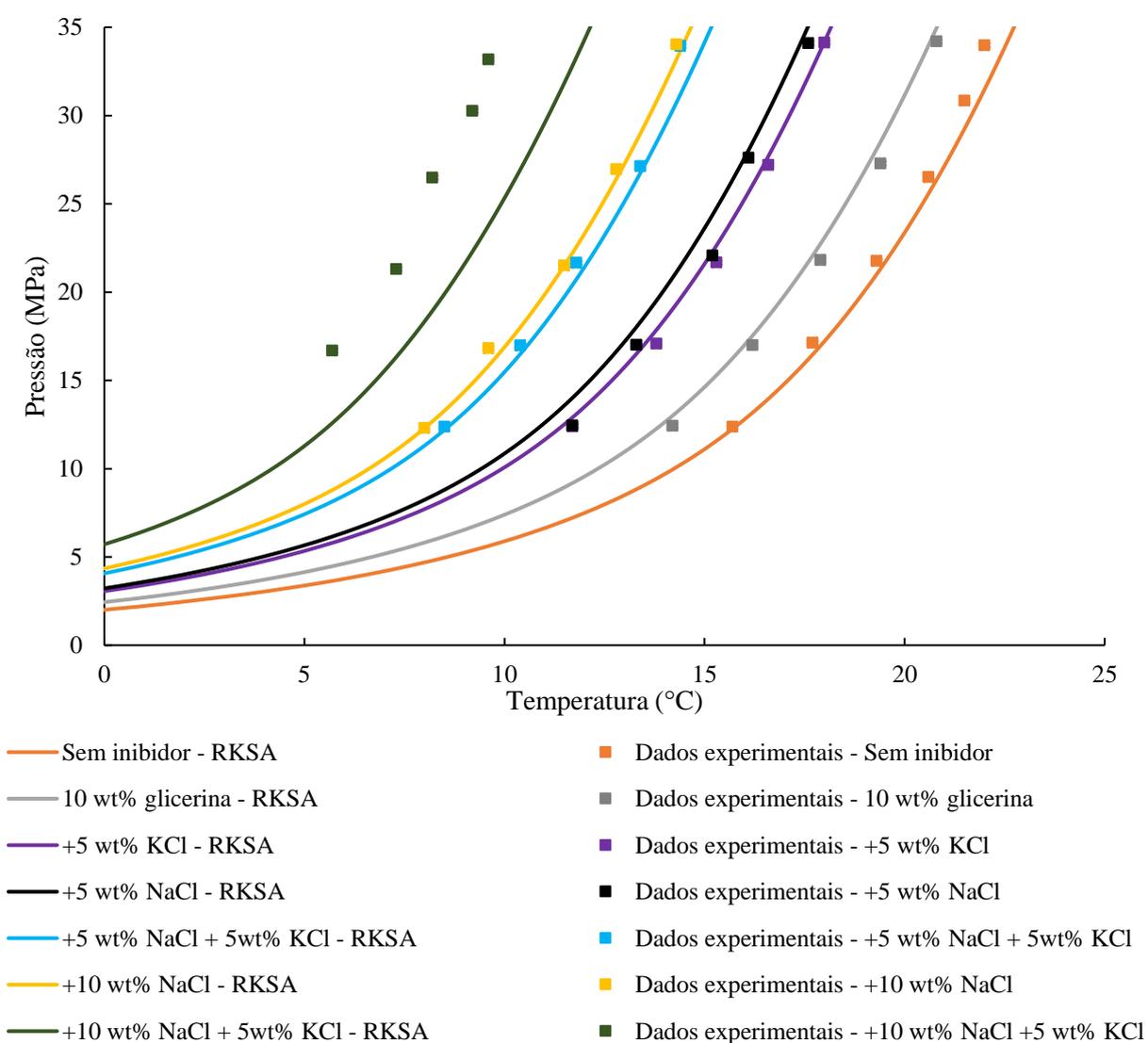


Figura 5.15: Dados de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 em soluções aquosas de glicerina e sais através do método PVT isocórico.

Comparando o efeito inibidor entre NaCl e KCl, percebe-se que o NaCl possui maior poder de inibição. De acordo com Cha *et al.* (2016), isto ocorre, pois, o Na^+ possui um menor

raio iônico (1,02 Å) comparado com o K^+ (1,38 Å). Como menores cátions possuem maiores densidades de carga (caso do Na^+), eles conduzem a interações eletrostáticas mais fortes entre os cátions e as moléculas de água, resultando em interações de ligação de hidrogênio mais fracas entre as moléculas de água (Figura 5.16). O K^+ por ter um raio maior, tem menor densidade de carga, permitindo que moléculas de água interajam mais facilmente entre elas, através das ligações de hidrogênio.

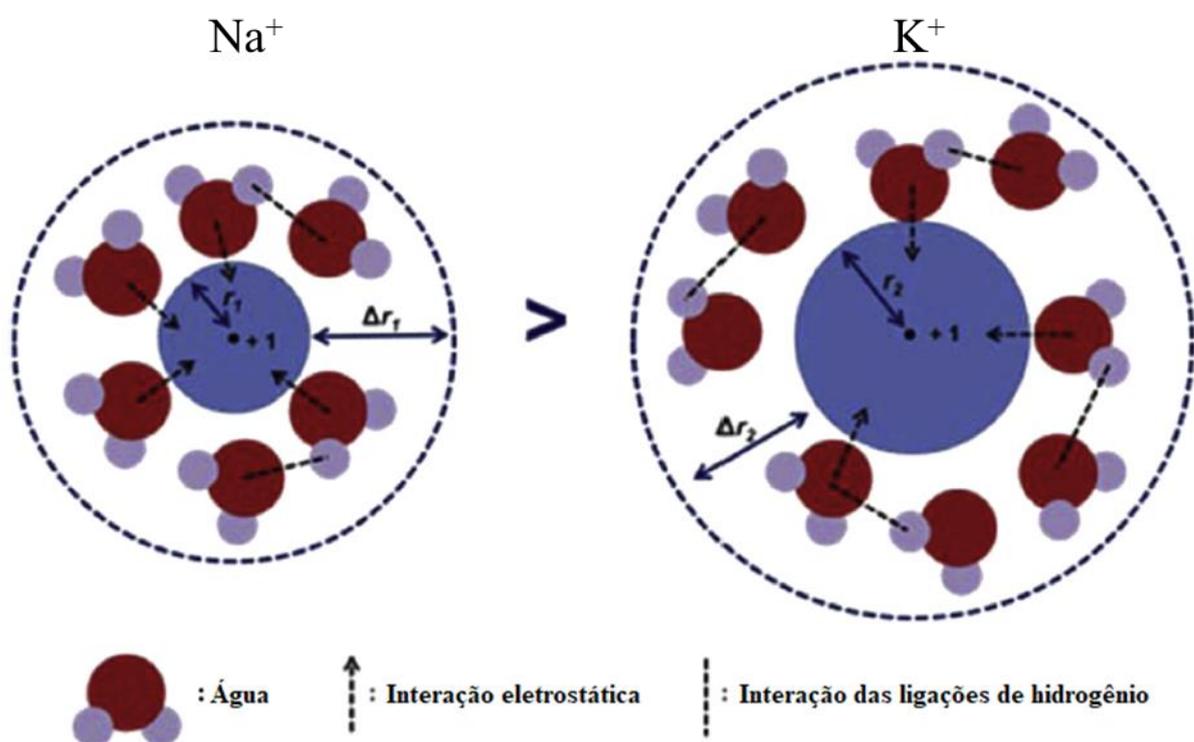


Figura 5.16: Diferença entre o desempenho de inibição dos cátions Na^+ e K^+ .
 Fonte: Adaptado de Cha *et al.* (2016).

A Tabela 5.4 apresenta os valores numéricos para os dados simulados da Figura 5.15 e uma comparação com os dados experimentais obtidos. Com exceção da curva mais à esquerda do gráfico (10% de glicerina + 10% de NaCl + 5% de KCl), as outras curvas apresentaram bom ajuste em relação aos dados experimentais. A alta concentração mássica de sais (15%) no fluido, além dos 10% de glicerina, pode ter ocasionado estas inconsistências na simulação, fazendo com que a EDE não se ajustasse para esta alta quantidade de inibidores na mistura. As curvas referentes aos ensaios experimentais, das quais foram extraídos os dados de equilíbrio podem ser observadas nas Figuras 5.17-5.21.

Tabela 5.4: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ em soluções aquosas de glicerina e sais e desvios absolutos em relação aos valores simulados.

Glicerina 10 wt% + NaCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,45	11,7	10,93	0,77
17,02	13,3	12,94	0,36
22,06	15,2	14,57	0,63
27,61	16,1	16,00	0,01
34,10	17,6	17,40	0,20
Glicerina 10 wt% + NaCl 10 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,31	8,0	8,01	0,01
16,82	9,6	9,98	0,38
21,51	11,5	11,50	0,00
26,96	12,8	12,93	0,13
34,04	14,3	14,47	0,17
Glicerina 10 wt% + KCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,39	11,7	11,43	0,27
17,07	13,8	13,51	0,29
21,68	15,3	15,02	0,28
27,21	16,6	16,48	0,12
34,13	18,0	17,99	0,01
Glicerina 10 wt% + NaCl 5 wt% + KCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,37	8,5	8,59	0,09
16,98	10,4	10,58	0,18
21,66	11,8	12,07	0,27
27,12	13,4	13,49	0,09
33,95	14,4	14,96	0,56
Glicerina 10 wt% + NaCl 10 wt% + KCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
16,69	5,7	7,43	1,73
21,31	7,3	8,92	1,62
26,49	8,2	10,29	2,09
30,26	9,2	11,16	1,96
33,18	9,6	11,77	2,17

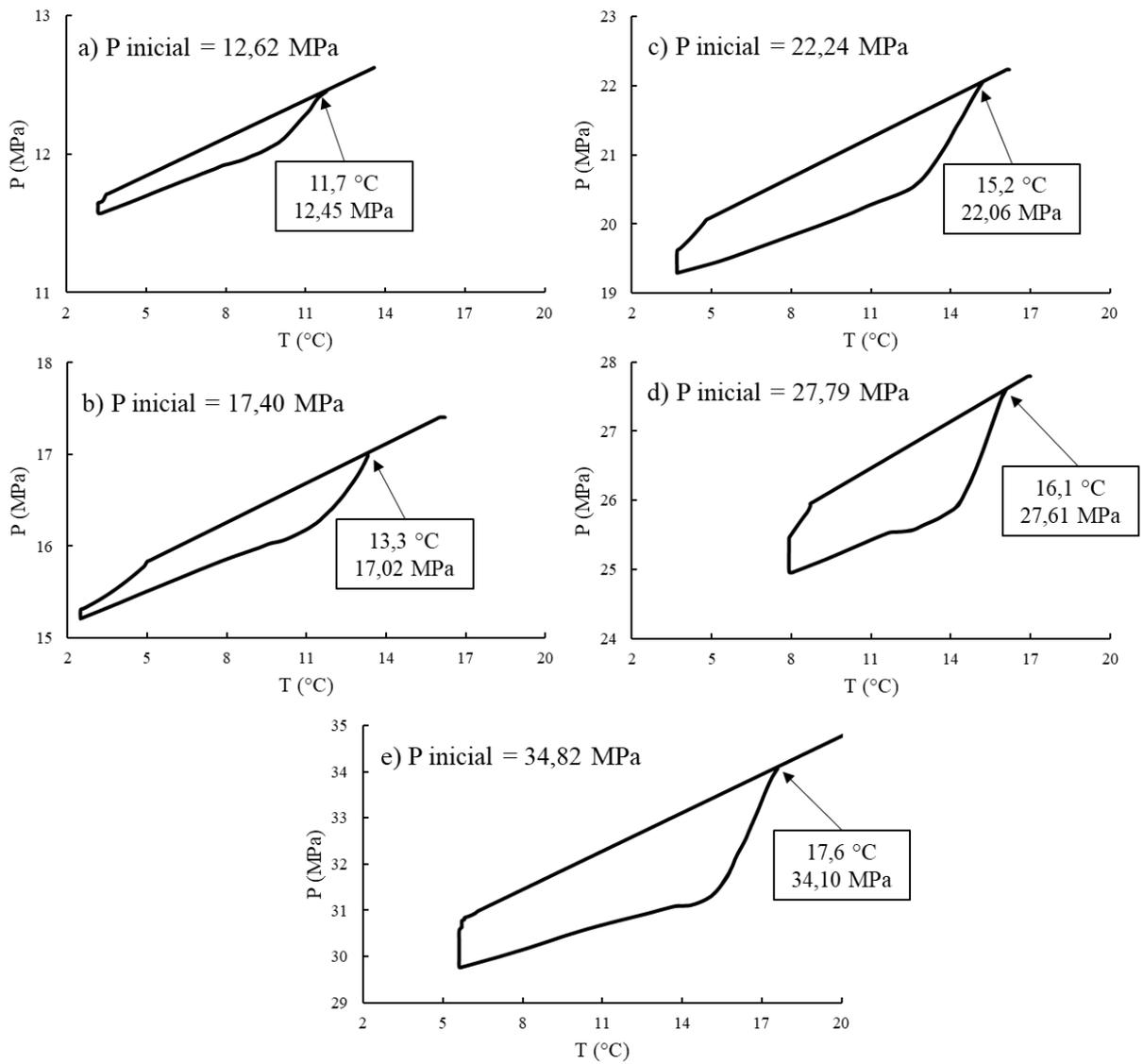


Figura 5.17: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução de 10% de glicerina + 5% de NaCl.

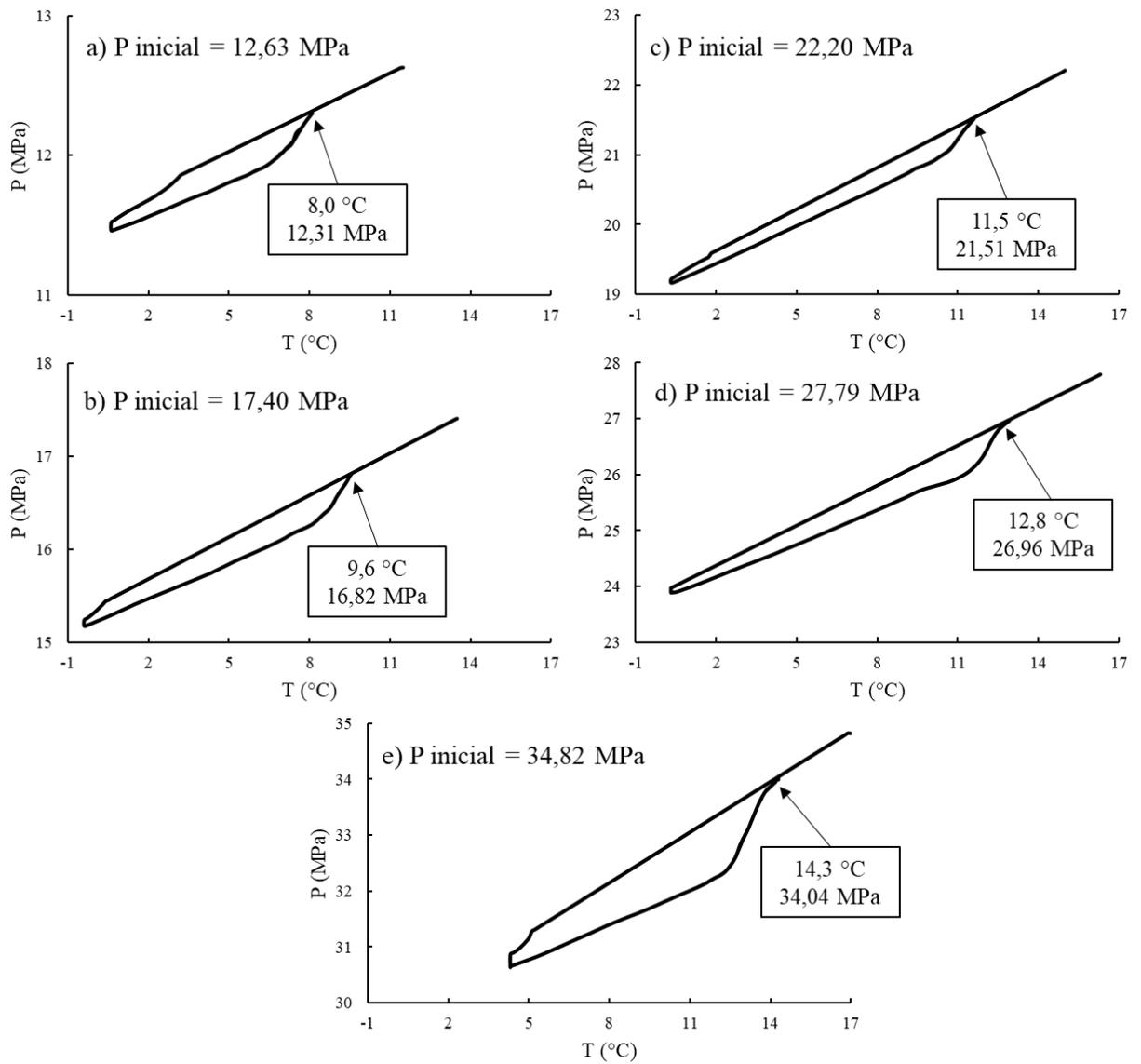


Figura 5.18: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução de 10% de glicerina + 10% de NaCl.

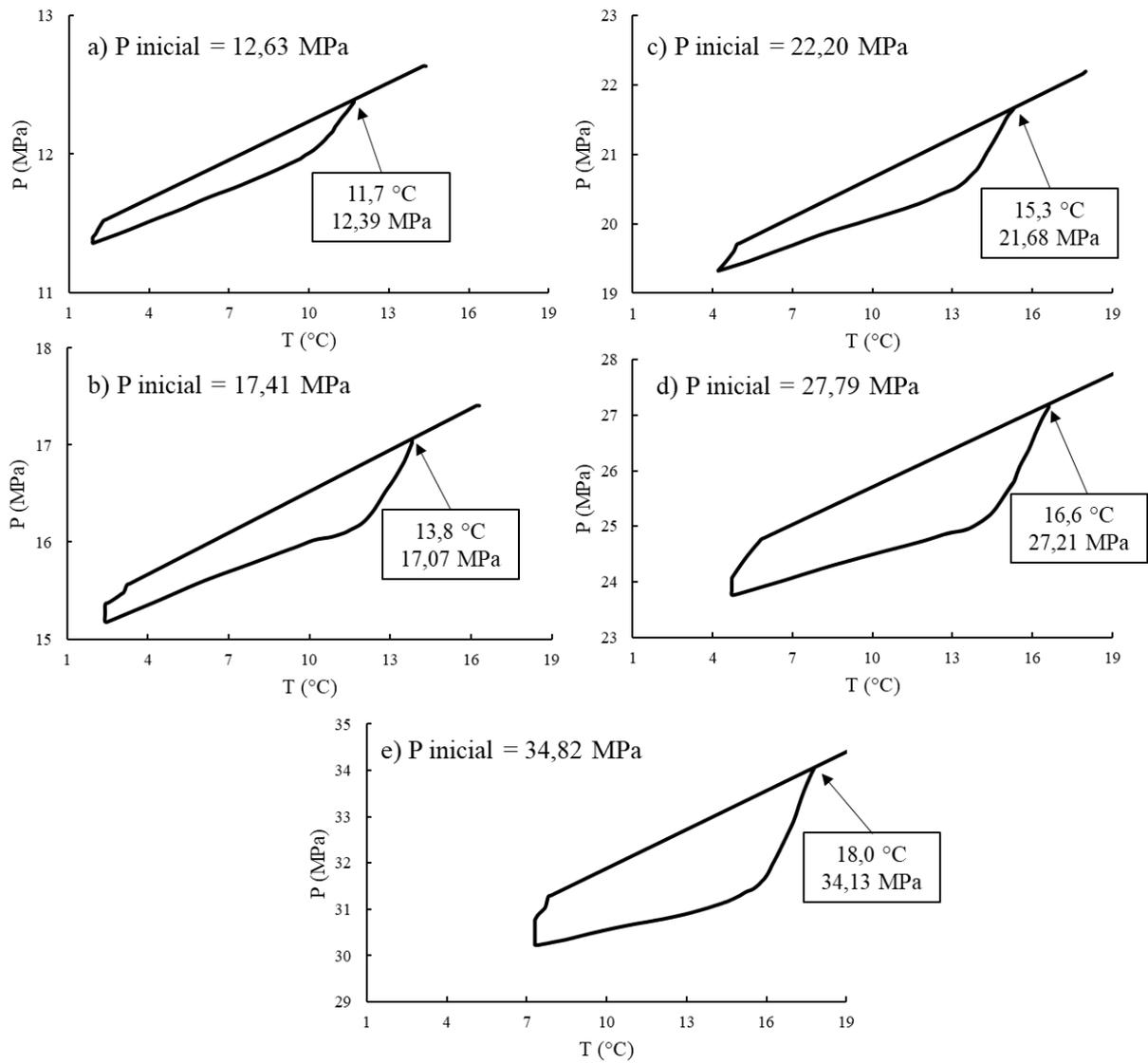


Figura 5.19: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução de 10% de glicerina + 5% de KCl.

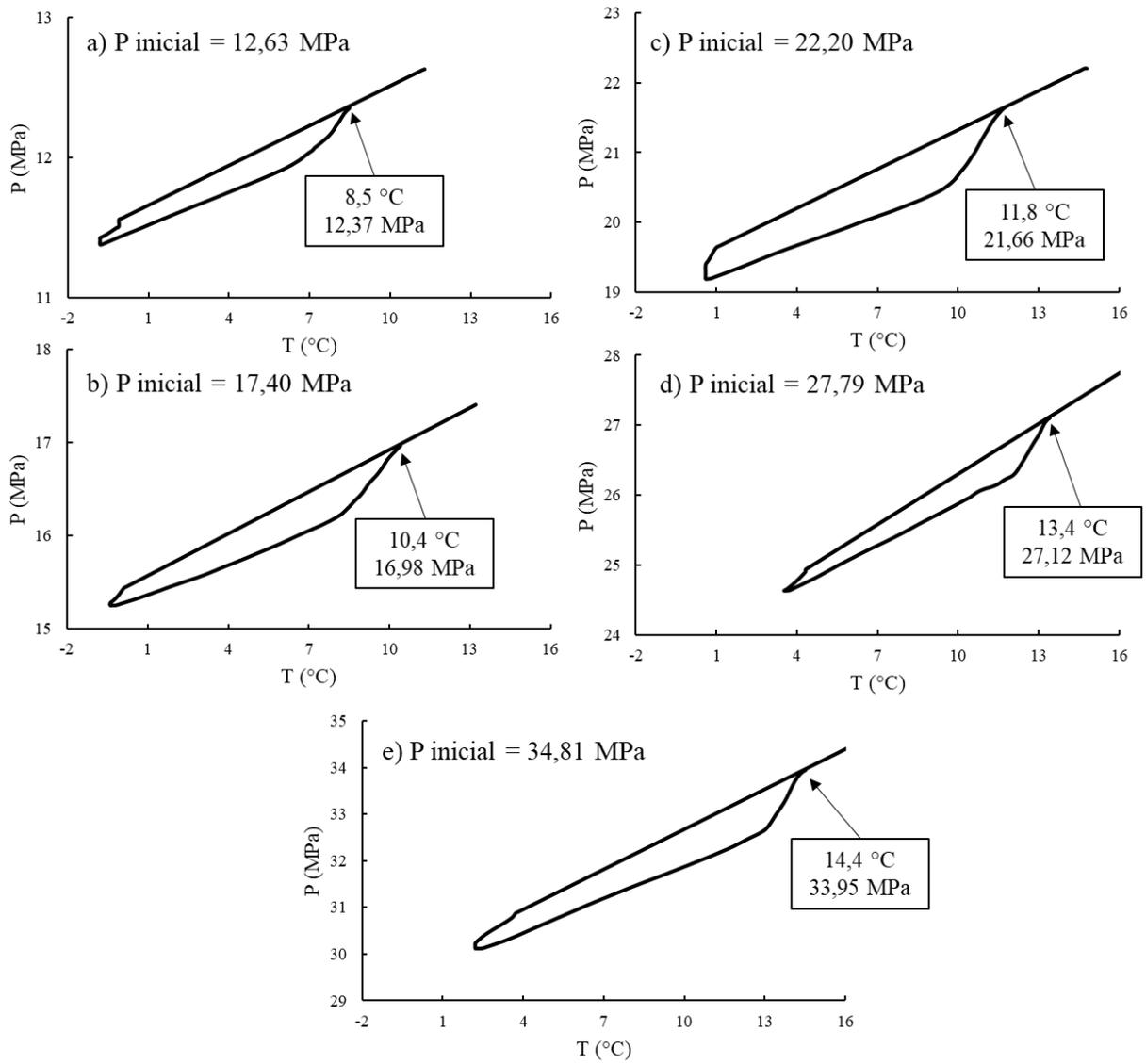


Figura 5.20: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução de 10% de glicerina + 5% de NaCl + 5% de KCl.

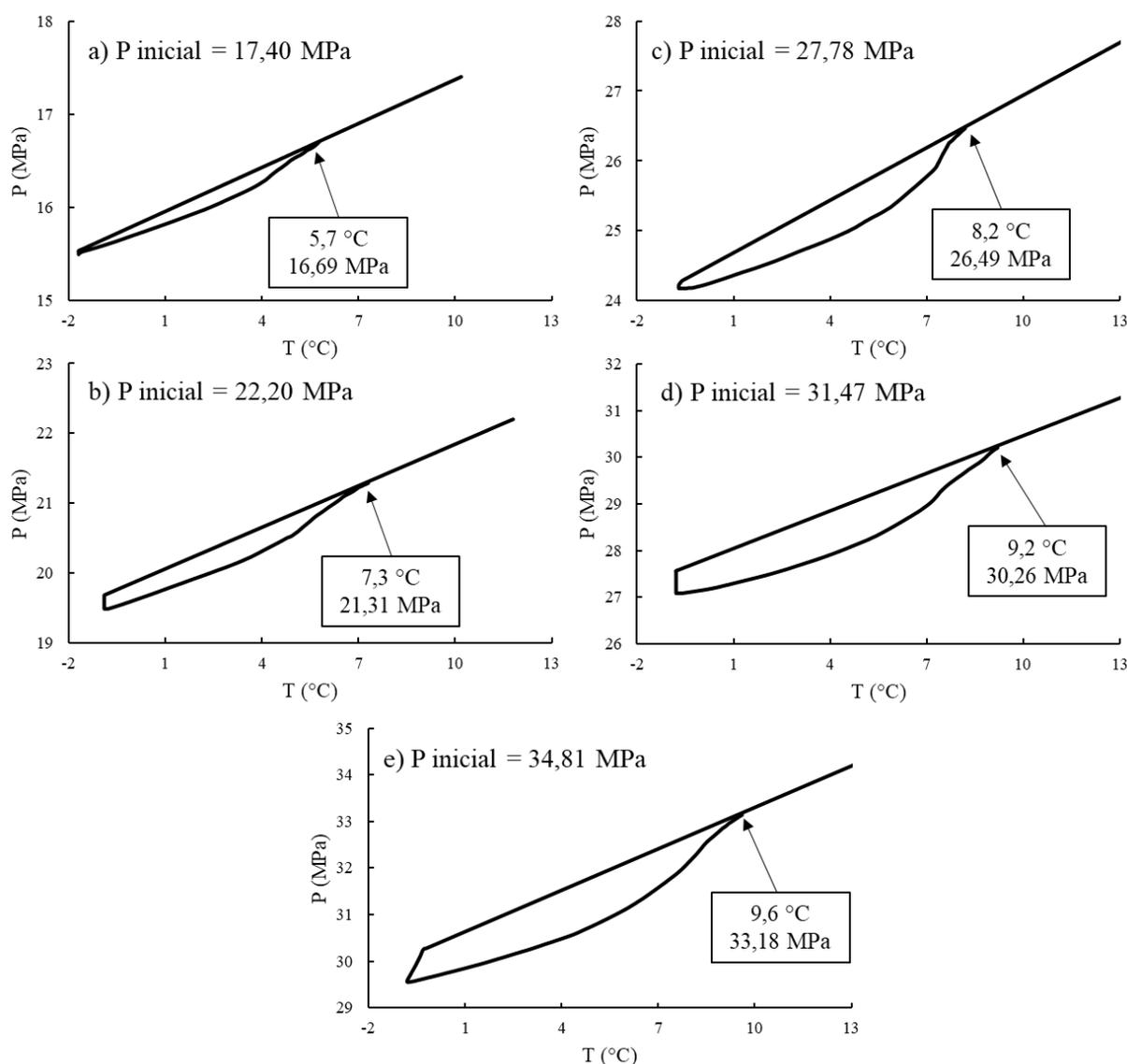


Figura 5.21: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em solução de 10% de glicerina + 10% de NaCl + 5% de KCl.

Agrupando-se os dados das Figuras 5.5 e 5.15 (Figura 5.22), percebe-se que a supressão de temperatura provocada por uma solução aquosa contendo 20% de glicerina pura, é similar ao de 10% de glicerina + 5% de sais, o de 30% de glicerina pura é próximo ao de 10% de glicerina + 10% de sais e 40% de glicerina inibe na mesma proporção que 10% de glicerina + 15% de sais. Ou seja, a cada 5% de sais adicionados ao fluido, em massa, a curva de equilíbrio é deslocada aproximadamente na mesma proporção que ao adicionar 10% em massa de glicerina pura. Porém, cabe ressaltar, que os sais possuem uma pequena vantagem de poder de inibição, em especial o NaCl, visto que seus dados experimentais estão à esquerda dos dados considerando apenas a glicerina como inibidor termodinâmico, além de serem mais baratos.

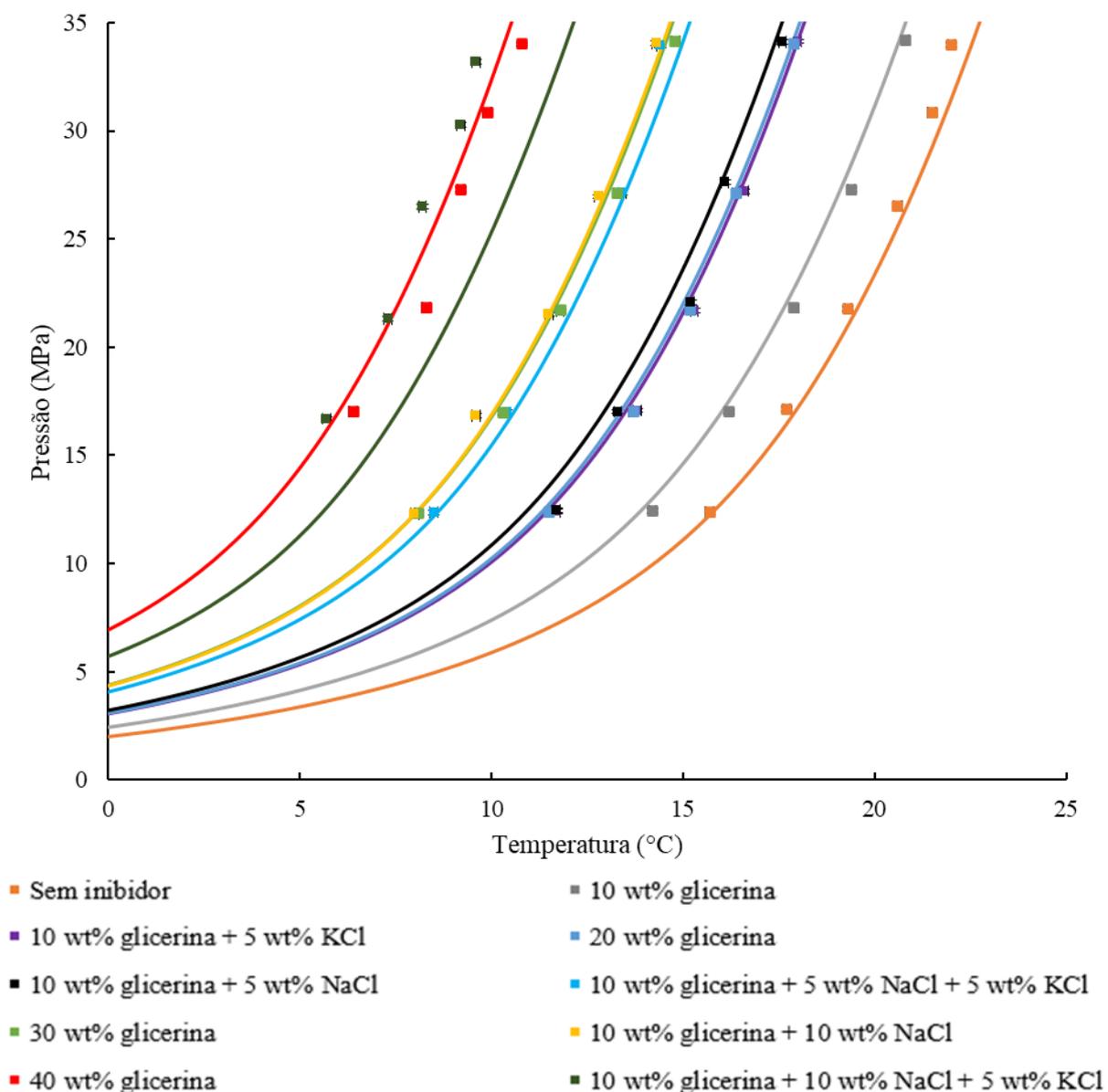


Figura 5.22: Dados de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 em soluções aquosas de glicerina pura e em soluções aquosas de glicerina e sais.

A Figura 5.23 apresenta o efeito da supressão de temperatura média provocada pela adição de glicerina pura (mesmos dados da Figura 5.11), com a adição deste efeito pelo acréscimo também de sais nas soluções. Percebe-se também que a relação é linear. Para a concentração máxima de inibidores, este efeito de supressão alcançou até 12,8 °C. Na Seção 5.7 será feita a modelagem matemática, através de modelos e correlações matemáticas, para predição da quantidade de glicerina e sais necessários para inibição de hidratos para condições operacionais no fundo do mar (4 °C).

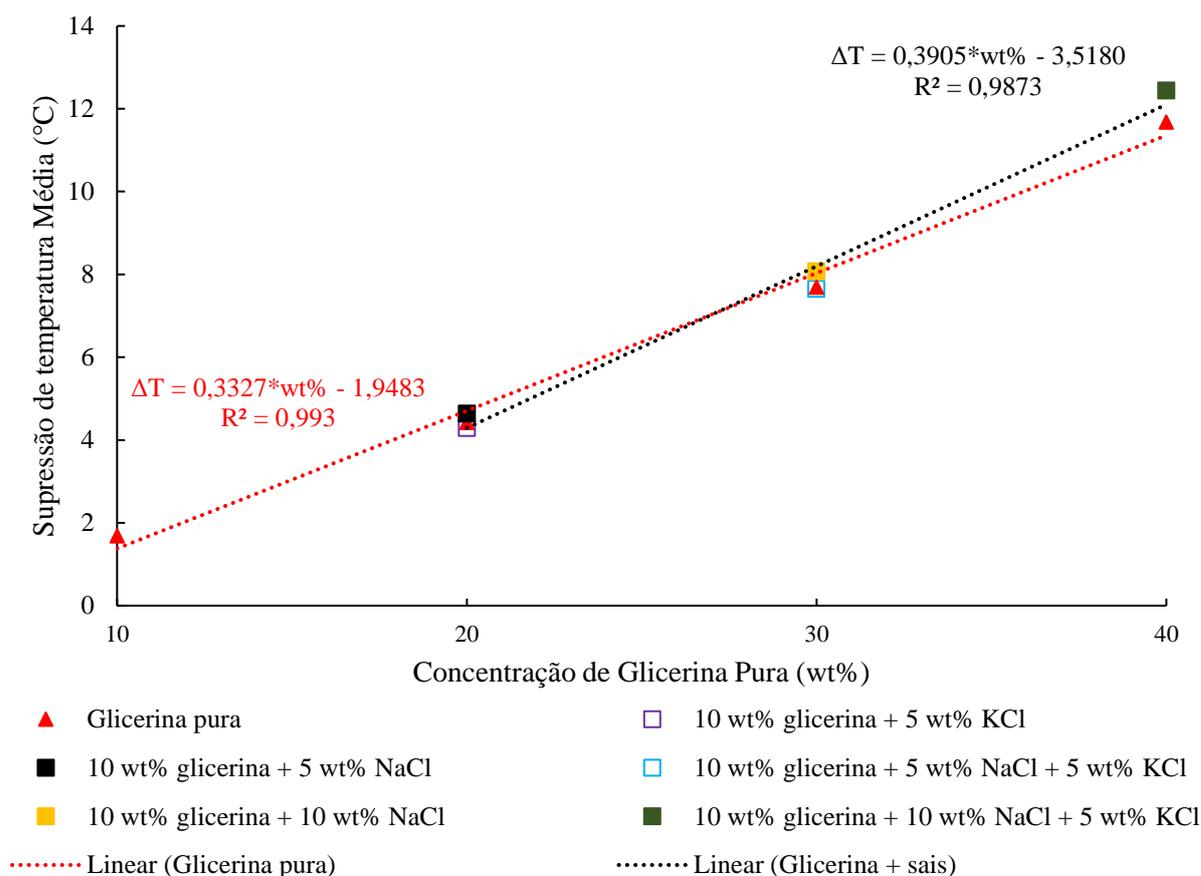


Figura 5.23: Efeito da supressão de temperatura no equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 provocada pela adição de glicerina pura e glicerina + sais.

Foram realizados dois ensaios para avaliar a formação de hidratos de metano e dióxido de carbono em um fluido de perfuração base glicerina (60/40 vol% salmoura/glicerina), sem os outros aditivos sólidos e líquidos usualmente adicionados a um fluido de perfuração. A primeira tentativa foi a 27,81 MPa de pressão inicial e temperatura de 11,8 °C. Já a segunda foi a 43,97 MPa (maior pressão disponível na célula PVT) e 15,5 °C. Nos dois ensaios, a temperatura mínima registrada na célula de alta pressão foi de -5,5 °C (temperatura de limitação operacional).

Em ambos os casos não houve formação de hidrato na célula, mesmo ficando por aproximadamente 48 h na condição de $T = -5,5$ °C, e com seu exterior congelado (Figura 5.24).

Neste caso, hidrato não se formou devido à alta quantidade de sais presentes na fase aquosa do fluido de perfuração (mais que 20% em massa) e grandes quantidades de glicerina, mostrando que estes tipos de fluidos são indicados para situações em que há possibilidade de formação de hidratos. Porém, seriam necessários mais testes para obtenção das condições de equilíbrio em equipamento que seja capaz de atuar em temperaturas abaixo de -15 °C.

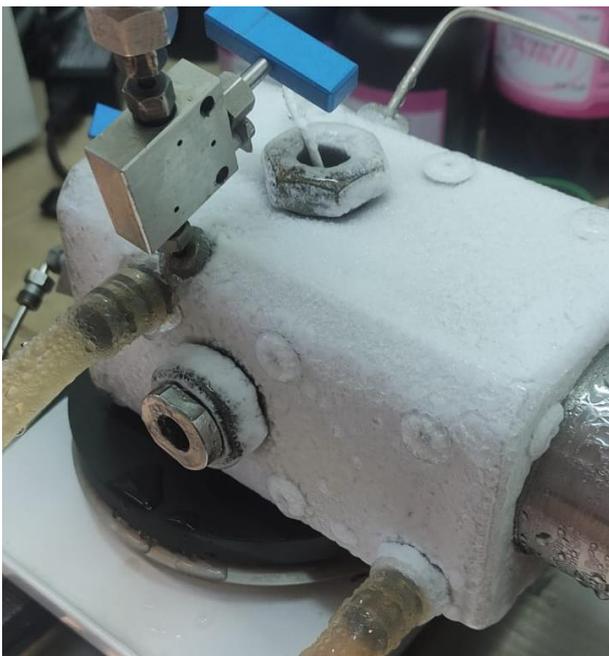


Figura 5.24: Congelamento do exterior da célula de alta pressão.

5.5 Hidratos de gás natural sintético em solução de glicerina com NaCl

De forma a comparar o equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono, que forma estrutura SI, com hidratos de gás natural (estruturas SI e SII), que são os hidratos mais propensos a serem formados em situações de campo, foram realizados 6 ensaios em uma solução contendo concentrações mássicas de 10% de glicerina + 10% de NaCl. Os dados de equilíbrio obtidos nestes experimentos estão apresentados na Figura 5.25 (pontos em verde escuro) e na Tabela 5.5, e as simulações utilizando o modelo RKSA-Infochem, que se ajustaram bem a estes dados.

Outra curva que também foi plotada neste gráfico foi a da simulação sem inibidor, somente considerando água e o gás natural sintético na mistura, também utilizando a EDE RKSA. Observa-se que a situação envolvendo gás natural é bastante crítica, pois há um grande deslocamento da curva para a direita, favorecendo a formação de hidratos. Na Tabela 5.6 estão alguns valores numéricos, para diferentes pressões, considerando somente a comparação entre as curvas sem inibidores (de cor laranja e verde claro) e as diferenças entre estes valores. Para menores pressões, os valores de diferença de temperatura chegam a até aproximadamente 5,5 °C, enquanto para pressões maiores, este valor fica em torno dos 4 °C, o que pode levar a

situações prematuras de formação de hidrato em campo, caso não se saiba a composição gasosa incorporada ao fluido.

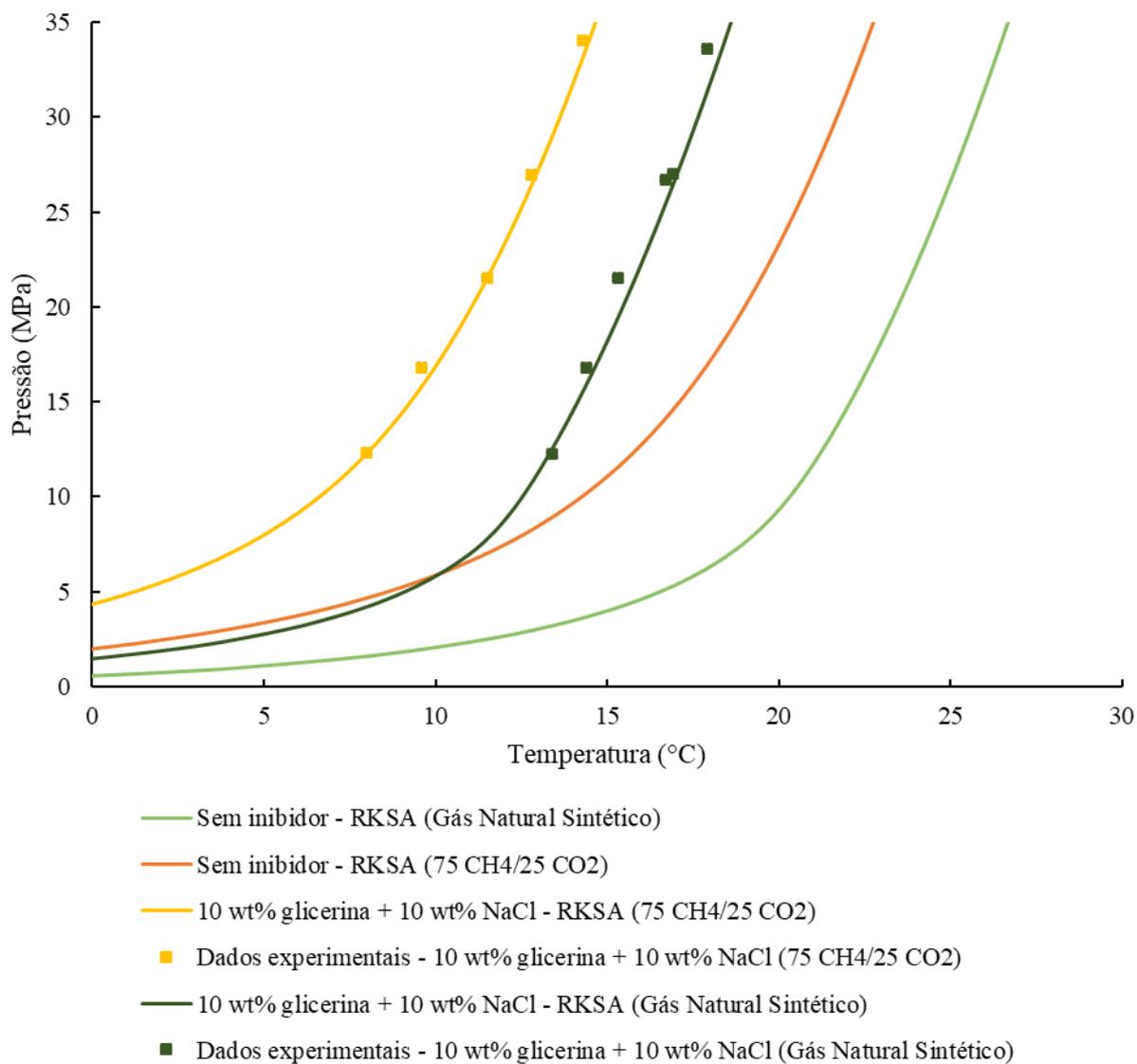


Figura 5.25: Dados de equilíbrio de hidratos de gás natural em água pura e em solução de glicerina e NaCl.

Tabela 5.5: Dados de equilíbrio de hidratos de gás natural sintético em solução aquosa de glicerina e NaCl e desvios absolutos em relação aos valores simulados.

Glicerina 10 wt% + NaCl 10 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,24	13,4	13,30	0,10
16,80	14,4	14,62	0,22
21,52	15,3	15,81	0,51
26,71	16,7	16,96	0,26
27,01	16,9	17,03	0,13
33,60	17,9	18,34	0,44

Tabela 5.6: Dados de simulação para equilíbrio de hidratos de diferentes composições gasosas em água.

Sem inibidor			
P (MPa)	Gás Natural Sintético T simulada (°C)	75 CH₄ / 25 CO₂ T simulada (°C)	ΔT (°C)
12,41	21,26	15,77	5,49
17,24	22,74	18,01	4,73
22,06	23,97	19,64	4,33
27,58	25,21	21,13	4,08
31,03	25,92	21,93	3,99
34,47	26,59	22,66	3,93

As curvas referentes aos ensaios experimentais, das quais foram extraídos os dados de equilíbrio podem ser observadas nas Figura 5.26. Comparando estes ensaios, aos realizados em mistura de somente metano e dióxido de carbono (Figura 5.18), constata-se que pelo fato do propano e n-butano presentes no gás natural sintético formarem estrutura de hidrato do tipo SII, a queda de pressão ocasionada pela formação do hidrato é mais acentuada e mais rápida, havendo um maior consumo de água da fase líquida e maior quantidade de hidrato formado, sendo também mais crítico para se lidar em situações reais de atividades exploratórias de poços de petróleo.

Na Figura 5.27 foram plotados os dois ensaios realizados para esta composição aquosa para a pressão de equilíbrio de aproximadamente 22 MPa. Nota-se que a queda de pressão para a situação considerando somente metano e dióxido de carbono é de apenas 0,41 MPa, enquanto para a situação do hidrato de gás natural é de 2,19 MPa, ou seja, 5 vezes mais acentuada, podendo gerar uma quantidade de 5 vezes mais hidratos. Este maior volume de hidratos também foi observado visualmente no interior da célula de alta pressão (Figura 5.28).

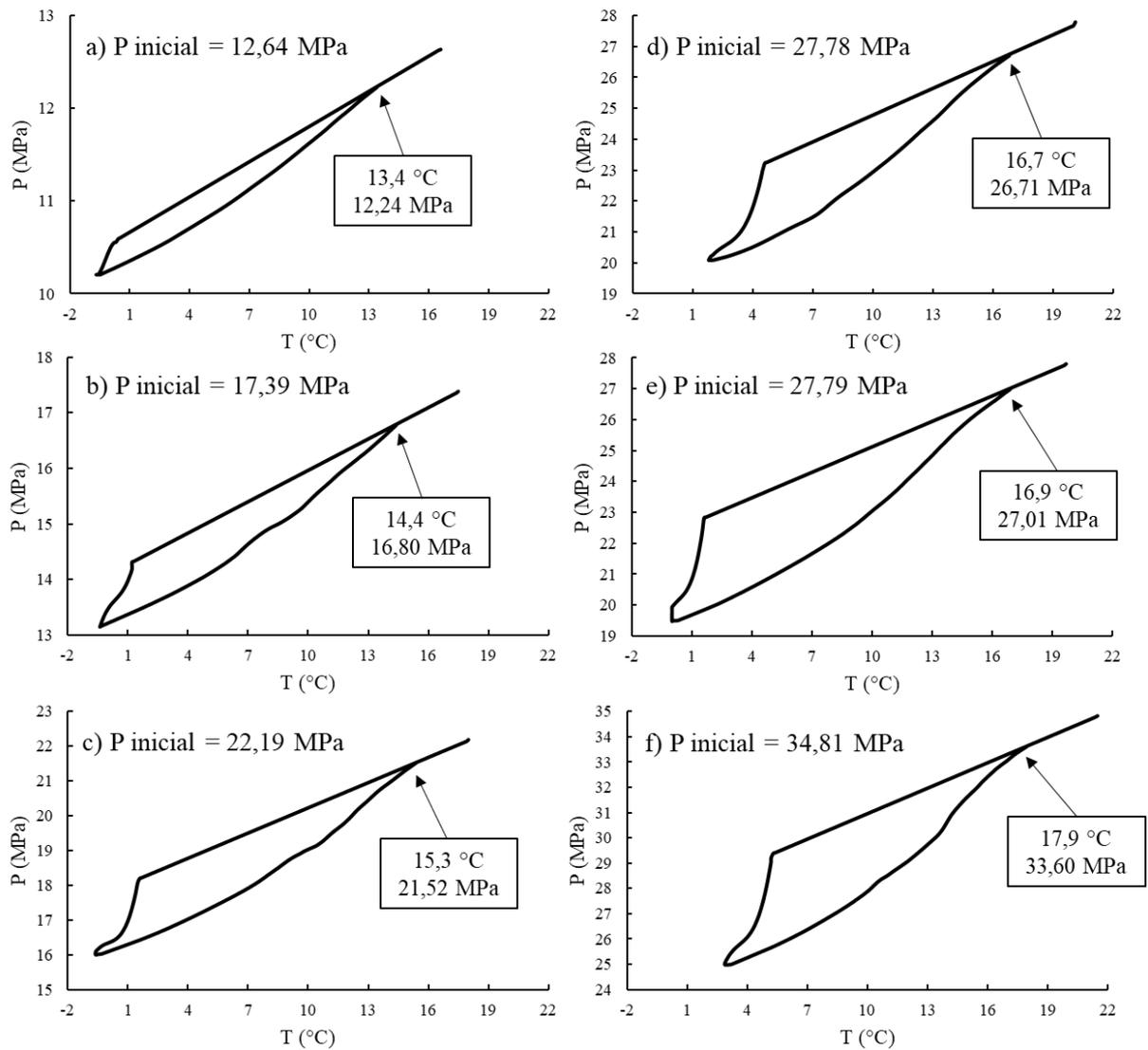


Figura 5.26: Curvas dos ensaios de hidratos de gás natural em solução de 10% de glicerina + 10% de NaCl.

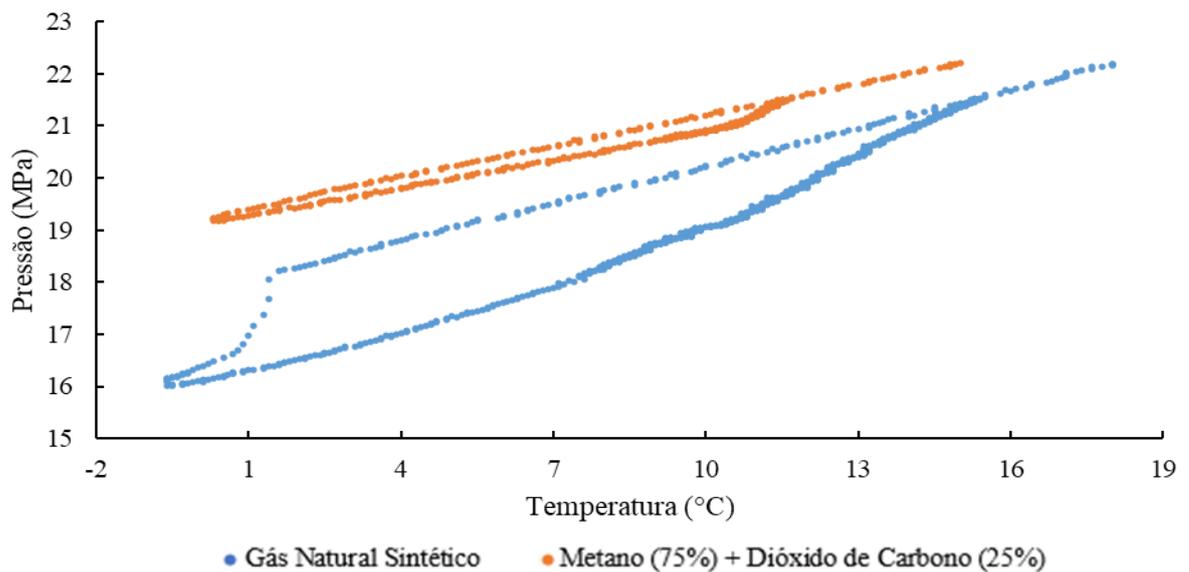


Figura 5.27: Curvas dos ensaios experimentais de hidratos em soluções aquosas de 10% de glicerina + 10% de NaCl (ponto de equilíbrio em 22 MPa, aproximadamente).

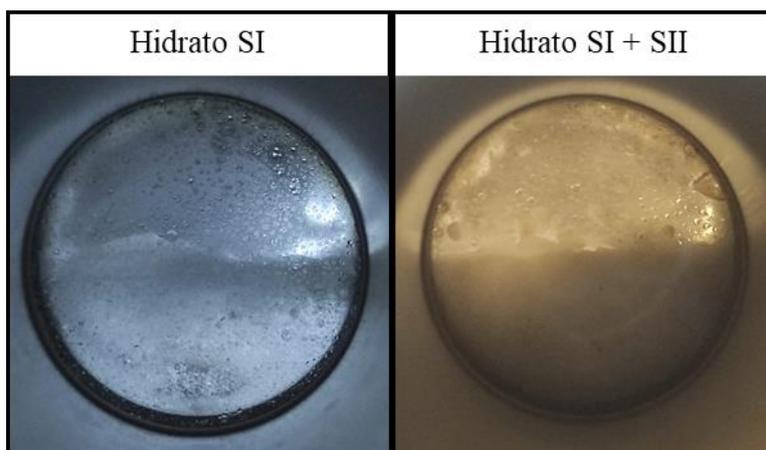


Figura 5.28: Diferentes tipos de hidratos formados dentro da célula de alta pressão.

5.6 Hidratos de metano e dióxido de carbono em emulsão olefina linear e água destilada

De forma a avaliar o efeito da inibição de hidratos de uma emulsão de olefina linear e água destilada (60/40 vol%) foram preparados dois fluidos, um contendo 1% (%massa) de emulsificante e o outro, 3% (%massa) do mesmo emulsificante.

Foram realizados 4 ensaios para cada uma destas emulsões para uma mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. Os pontos de equilíbrio obtidos podem ser observados na Figura 5.29, juntamente com as simulações utilizando a RKSA.

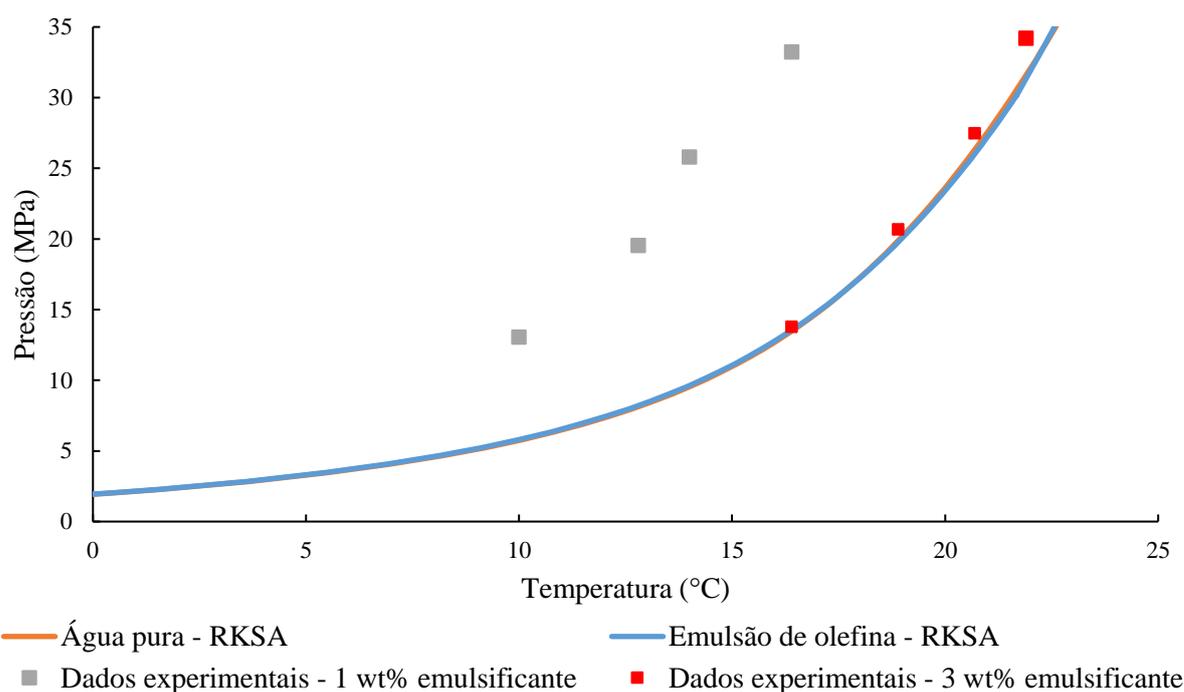


Figura 5.29: Dados de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 em emulsões de olefina linear e água.

Observa-se que as simulações realizadas para água pura e para emulsão de olefina linear e água se sobrepõem. Para 1% de emulsificante, a EDE RKSA não consegue prever o efeito da olefina para inibição de hidratos. No entanto, a EDE conseguiu se ajustar aos dados em que a olefina possuía 3% de emulsificante, ficando próxima da curva simulada para água pura. Esta divergência de comportamento pode ter sido causada por se ter utilizado uma grande quantidade de emulsificante para estabilizar a emulsão, fazendo-a perder suas propriedades de inibição de hidratos. Já para os dados obtidos ao utilizar 1% de emulsificante mostram um bom deslocamento da curva para a esquerda, na ordem de 6 °C.

A Tabela 5.7 apresenta os valores numéricos para os dados simulados da Figura 5.29 e uma comparação com os dados experimentais obtidos. As curvas referentes aos ensaios experimentais, das quais foram extraídos os dados de equilíbrio podem ser observadas nas Figuras 5.30 e 5.31.

Estas curvas mostram que ao utilizar 3% de emulsificante, para melhorar a estabilidade da emulsão, houve um efeito indesejado de prolongamento da dissociação do hidrato, que ocorreu de forma mais rápida ao utilizar menos emulsificante e demandando menos tempo de aquecimento. Também se observa que a formação do hidrato ocorreu de forma prematura, de 1 a 2 °C antes, comparado ao caso em que foi utilizado somente 1% de emulsificante.

Tabela 5.7: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ em emulsões de olefina linear e água e desvios absolutos em relação aos valores simulados.

Emulsão de olefina linear e água – 1 wt% Emulsificante			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
13,05	10,0	16,14	6,14
19,54	12,8	18,82	6,02
25,79	14,0	20,64	6,64
33,24	16,4	22,26	5,86
Emulsão de olefina linear e água – 3 wt% Emulsificante			
P (MPa)	T experimental (°C)	T simulada (°C)	Desvio absoluto (°C)
13,78	16,4	16,50	0,10
20,68	18,9	19,20	0,30
27,47	20,7	21,07	0,37
34,18	21,9	22,44	0,54

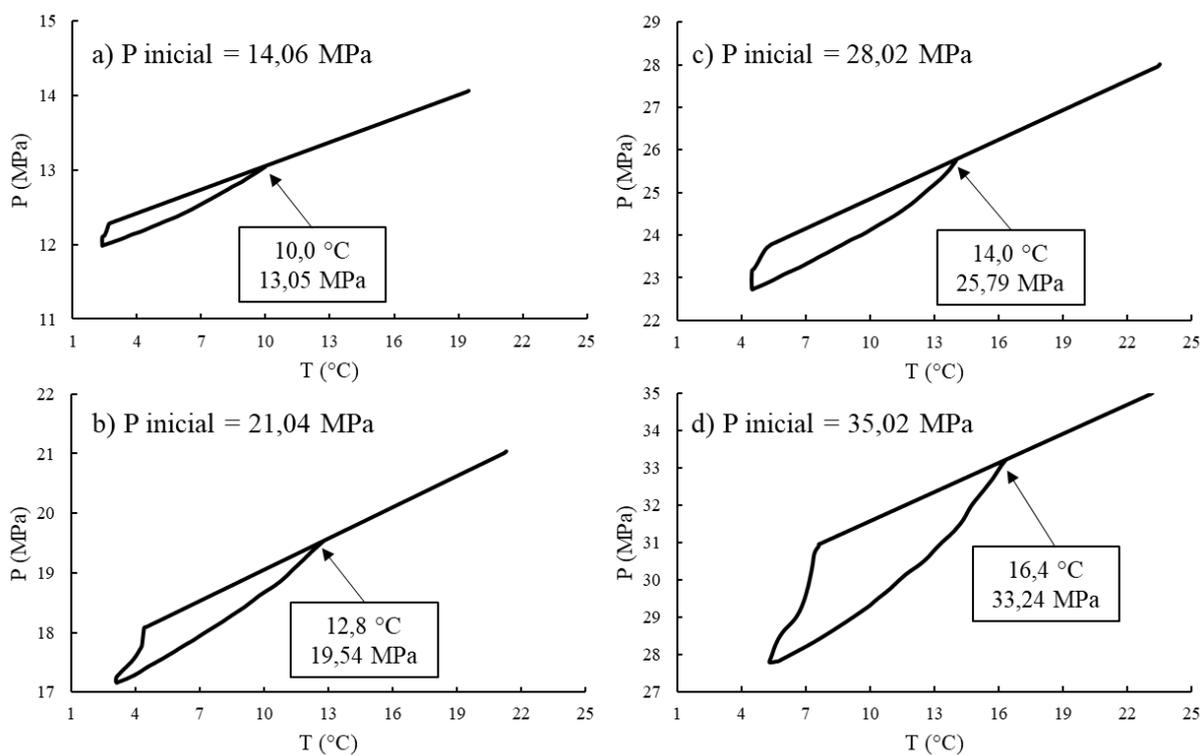


Figura 5.30: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em emulsão de olefina linear (1% de emulsificante).

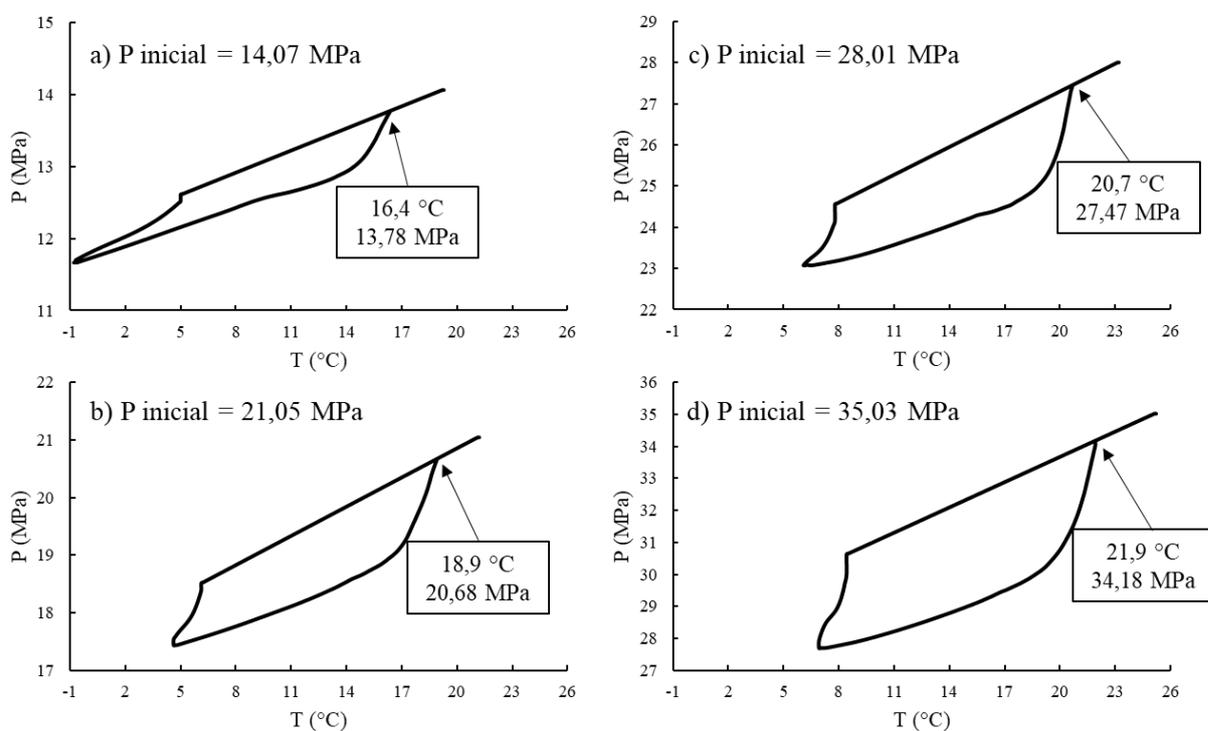


Figura 5.31: Curvas dos ensaios de hidratos de CH_4 e CO_2 em emulsão de olefina linear (3% de emulsificante).

Ao fazer a análise visual do ensaio através da janela de safira da célula de alta pressão, identificou-se que, como a emulsão contendo 1% de emulsificante não estava totalmente

estabilizada, as fases oleosa e aquosa se separavam e os cristais de hidratos formados se encontravam dispersos na oleosa ou em pequena quantidade na janela de safira (Figura 5.32). Este efeito de desestabilização de emulsão A/O ao formar hidratos também ocorreu nos experimentos realizados por Lachance *et al.* (2008) utilizando um DSC.

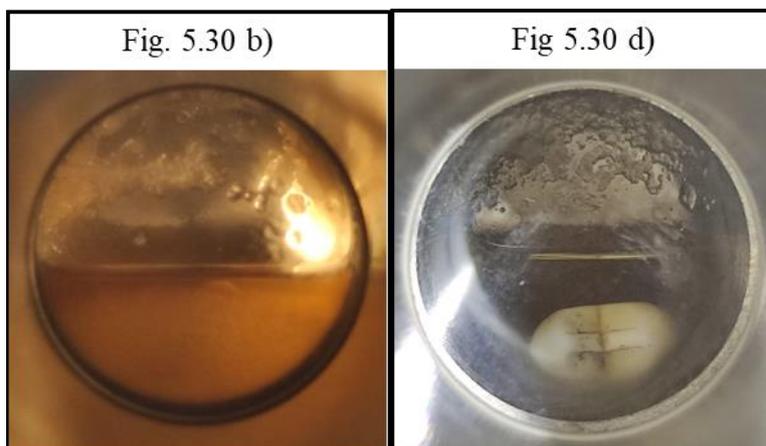


Figura 5.32: Registros do ensaio experimental de hidratos de CH_4 e CO_2 em emulsão de olefina linear (1% de emulsificante).

Já para o caso da maior quantidade de emulsificante (Figura 5.33), houve duas situações: i) para a menor pressão as fases também se separaram, porém o hidrato formado se aglomerou e ficou concentrado na janela de safira; e ii) para os outros três casos foram formados um bloco único de hidratos, o que explica a maior quantidade de hidratos observada nos gráficos da Figura 5.30, levando à dissociação prolongada que tinha sido percebida.

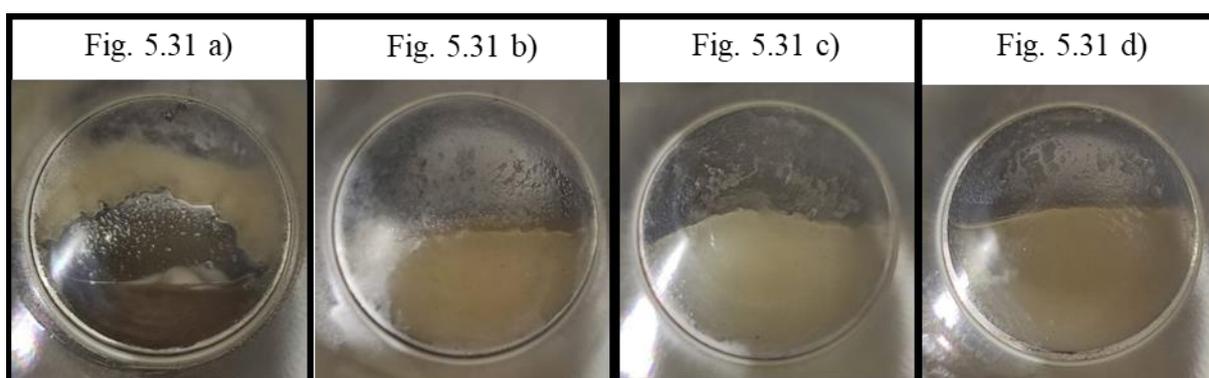


Figura 5.33: Registros do ensaio experimental de hidratos de CH_4 e CO_2 em emulsão de olefina linear (3% de emulsificante).

O fluido de perfuração base olefina emulsionada (60/40 vol% olefina linear/salmoura) não formou hidratos no ensaio realizado a 29,91 MPa (máxima pressão), mesmo com temperatura mínima registrada de $T = -5,6\text{ }^\circ\text{C}$ e tendo ficado nesta situação por cerca de 48h.

Neste caso, hidrato não se formou devido à alta concentração mássica de sais presentes na fase aquosa do fluido de perfuração (mais que 20%) e grandes quantidades de olefina, mostrando que estes tipos de fluidos são indicados para situações em que há possibilidade de formação de hidratos. Porém, seriam necessários mais testes para obtenção das condições de equilíbrio em equipamento que seja capaz de atuar em temperaturas abaixo de -15 °C.

5.7 Correlações matemáticas para predição da supressão da temperatura de equilíbrio de hidratos

As principais correlações matemáticas da literatura para predição da supressão de temperatura de equilíbrio de hidratos ao utilizar inibidores termodinâmicos, tais como sais e glicerina, serão analisadas neste tópico. As correlações para predição da supressão de temperatura utilizadas foram as disponíveis nos trabalhos de: Hammerschmidt (1939), Yousif e Young (1993), Østergaard *et al.* (2005), Mohammadi e Tohidi (2005) e Hu *et al.* (2018).

A primeira correlação e, também, a mais simples foi desenvolvida por Hammerschmidt, em 1939. Não existem informações sobre a composição do gás que ele utilizou para criar esta correlação e os dados experimentais utilizados. Geralmente, utiliza-se a hipótese de que os gases utilizados pelo autor eram ricos em metano. Além disso, ela foi desenvolvida para utilização com sais e alguns álcoois, como metanol e etilenoglicol, em baixa concentração. Esta correlação é dada pela Equação 5.1:

$$\Delta T = \frac{2335W}{100M - MW} \quad (5.1)$$

Onde ΔT é a depressão da temperatura em °F, M é a massa molecular do álcool ou glicol em g/mol e W é a fração mássica do inibidor do líquido.

Aplicando esta correlação para os dados experimentais de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ para soluções aquosas contendo glicerina pura (Figura 5.5 e Tabela 5.3), sabendo-se que a massa molecular da glicerina é 92,09 g/mol, variando a concentração mássica de 10 a 40%, obtém-se os resultados apresentados na Figura 5.34. Para melhor visualização do resultado, o eixo das ordenadas foi colocado em escala logarítmica, para os dados se apresentarem de forma linear. Além disso, foram acrescentadas barras de erro de 1°C aos dados experimentais para avaliação do desvio de temperatura obtido pelo modelo.

Verifica-se que para 10%, a correlação consegue predizer bem o efeito de inibição da glicerina. Porém para 20% os erros ficam na ordem de 1 °C e chegam a até 2 °C para 40% de

glicerina. Esse comportamento corrobora a premissa de baixa concentração de inibidor imposta pela correlação ajustada por Hammerschmidt (1939). Esta correlação não prevê a depressão causada para misturas entre álcoois e sais.

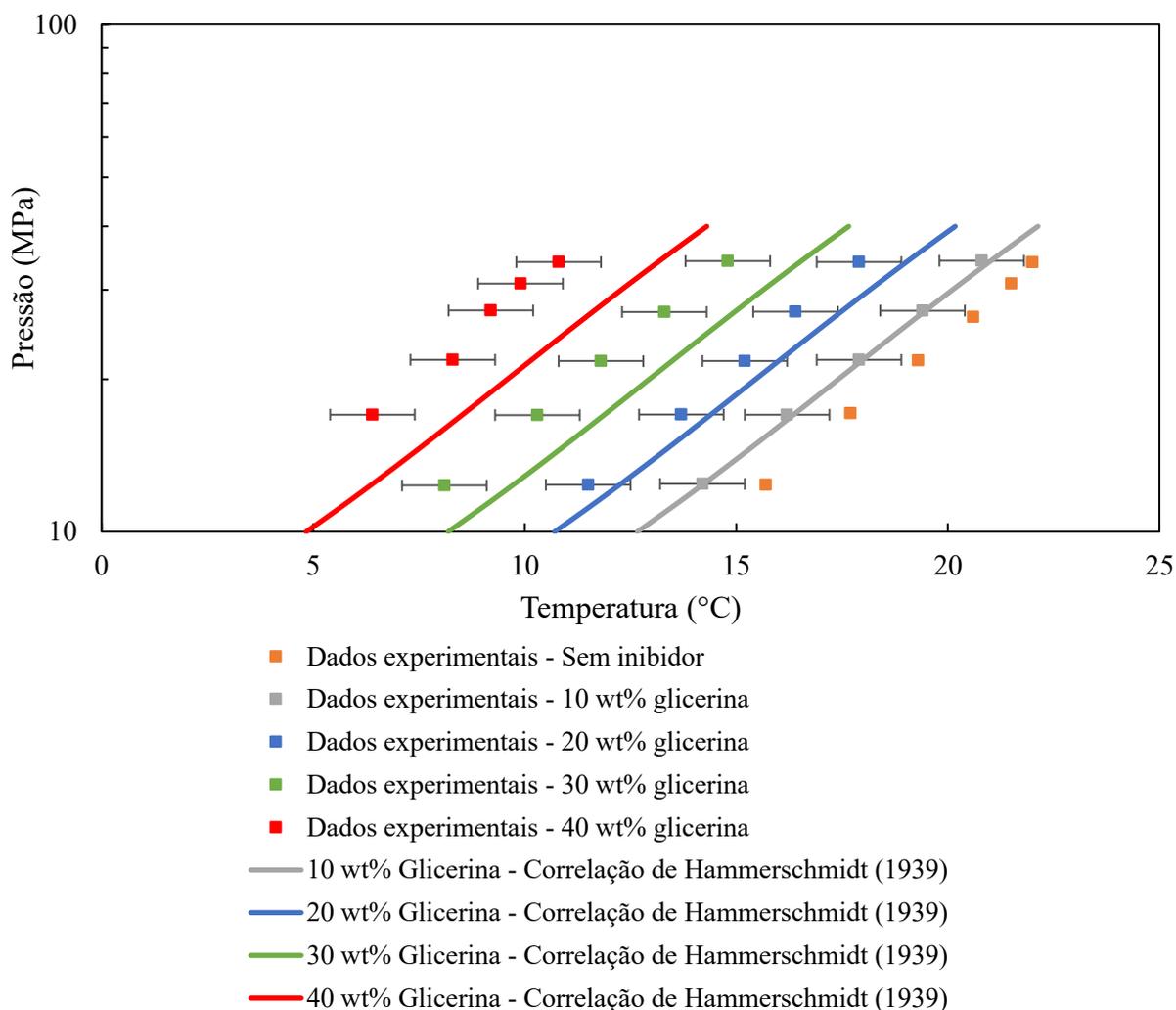


Figura 5.34: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Hammerschmidt (1939).

Yousif e Young (1993) desenvolveram a correlação apresentada através da Equação 5.2, conforme já discutido nos Capítulos 2 e 3, para fluidos contendo glicerina e misturas entre glicerina e sais, utilizando como composição gasosa o gás natural *Green Canyon*.

$$\Delta T = 112,3x_{in} + 2011,6x_{in}^2 - 6505,0x_{in}^3 \quad (5.2)$$

Onde ΔT é a depressão da temperatura em °F e x_{in} é a fração molar do inibidor no líquido.

A Figura 5.35 mostra os resultados desta correlação aplicados aos mesmos dados experimentais do caso anterior. Nota-se que para concentrações mássicas de 10 e 20%, há um

bom ajuste e predição da supressão de temperatura, já que os dados experimentais utilizados pelos autores foram obtidos para concentrações máximas de 20% de glicerina, porém para 30 e 40%, há um erro excessivo de predição, não sendo aconselhado o uso desta correlação para estas concentrações mais altas.

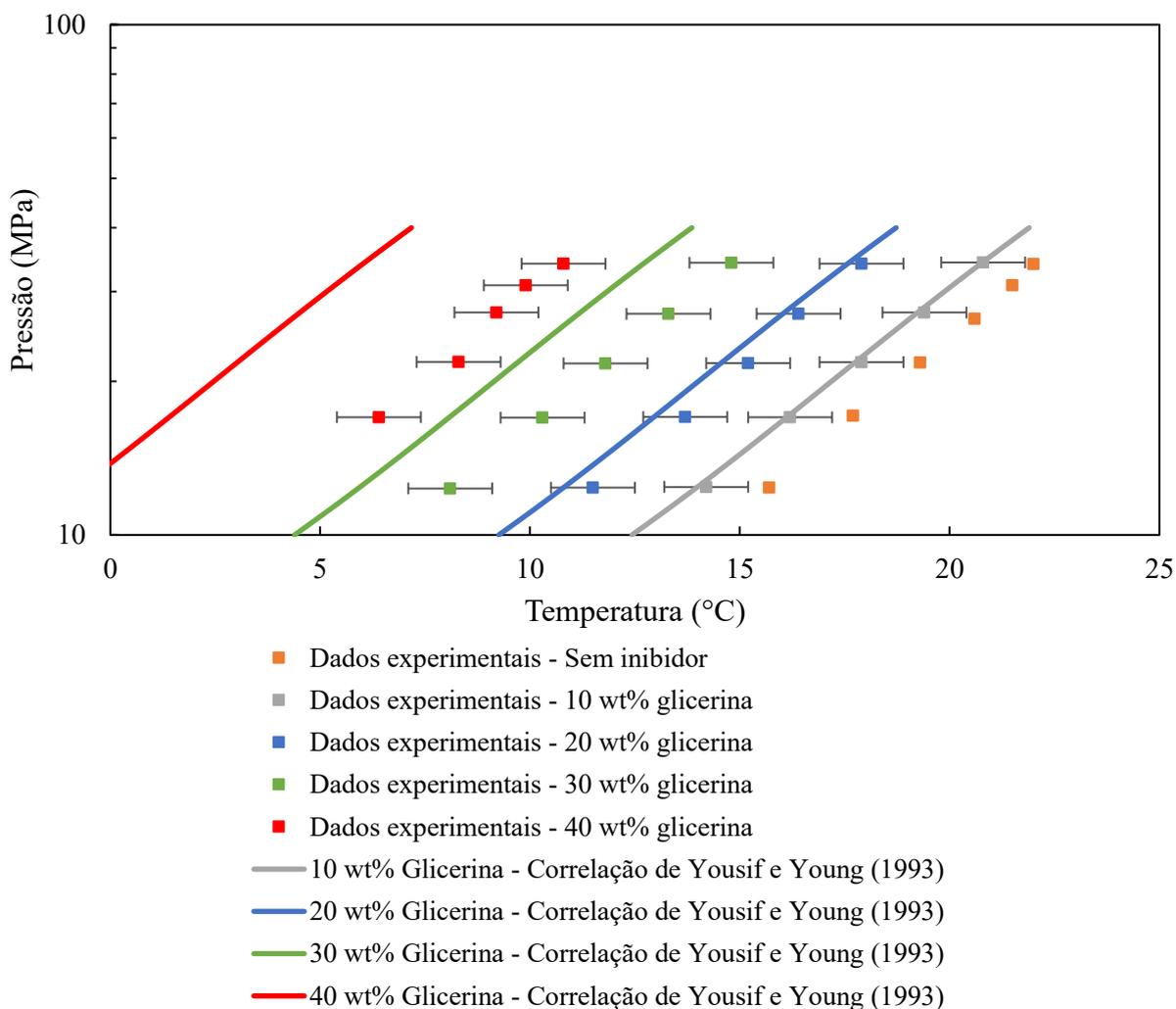


Figura 5.35: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Yousif e Young (1993).

Entretanto, ao aplicar esta correlação em relação aos dados experimentais de equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina e sais (Figura 5.15 e Tabela 5.4), o ajuste possui resultados surpreendentemente bons, com desvios menores a 1°C em todos os casos testados, conforme apresentado na Figura 5.36. Os resultados para a solução contendo 10% de glicerina + 10% de NaCl + 5% de KCl (curva verde escura) foram melhores, inclusive, do que a simulação utilizando o modelo RKSA-Infochem.

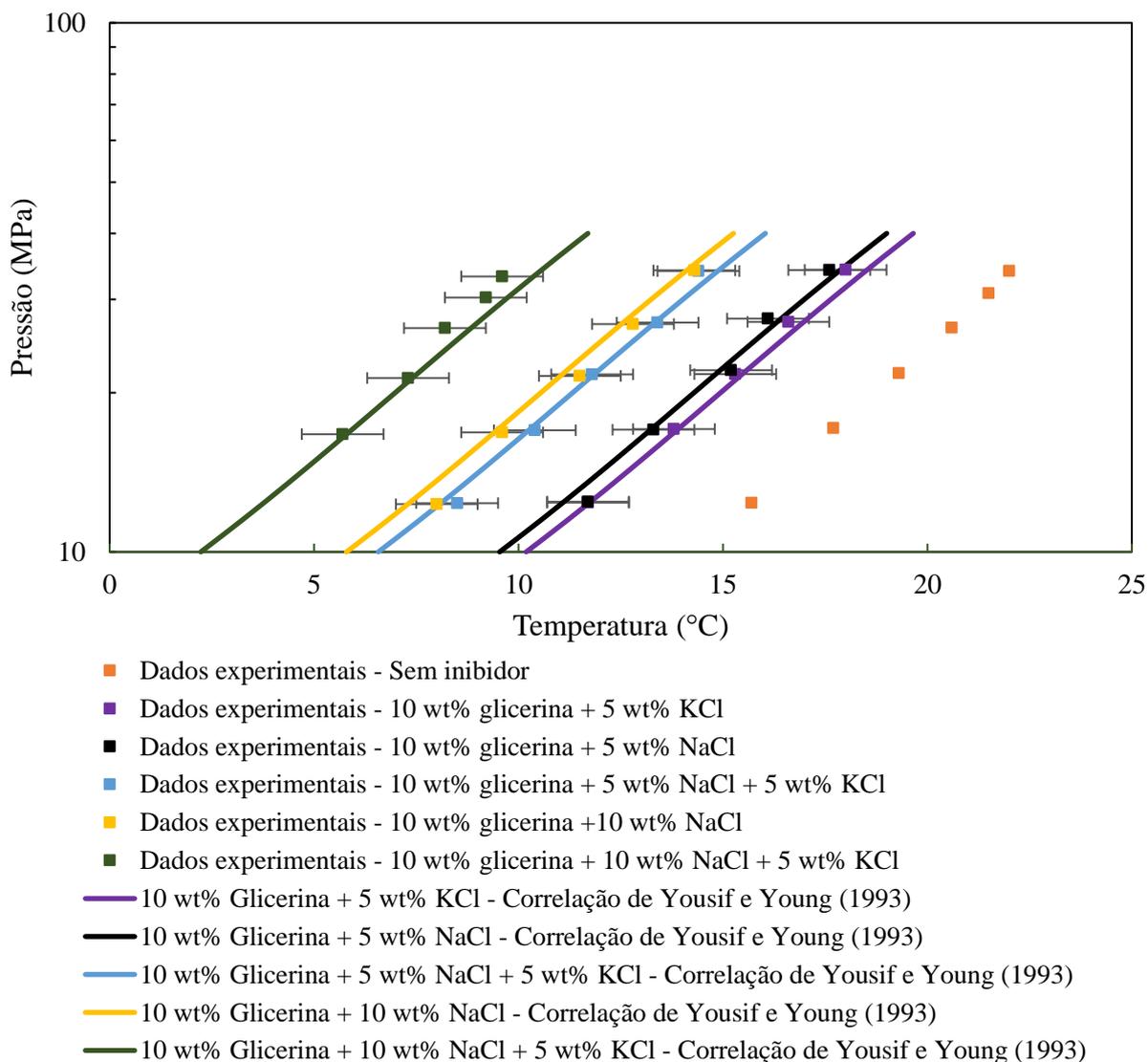


Figura 5.36: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação da correlação de Yousif e Young (1993).

A correlação elaborada por Østergaard *et al.* (2005) (Equação 5.3), foi a primeira em levar em consideração o efeito da pressão na temperatura de supressão, visto que, para maiores pressões, a tendência é de maiores diferenças de temperatura entre as curvas. Esta nova correlação levou em consideração diversas composições gasosas e, também, 10 tipos de sais e 6 álcoois diferentes. Contudo, não foi levado em consideração misturas entre os inibidores.

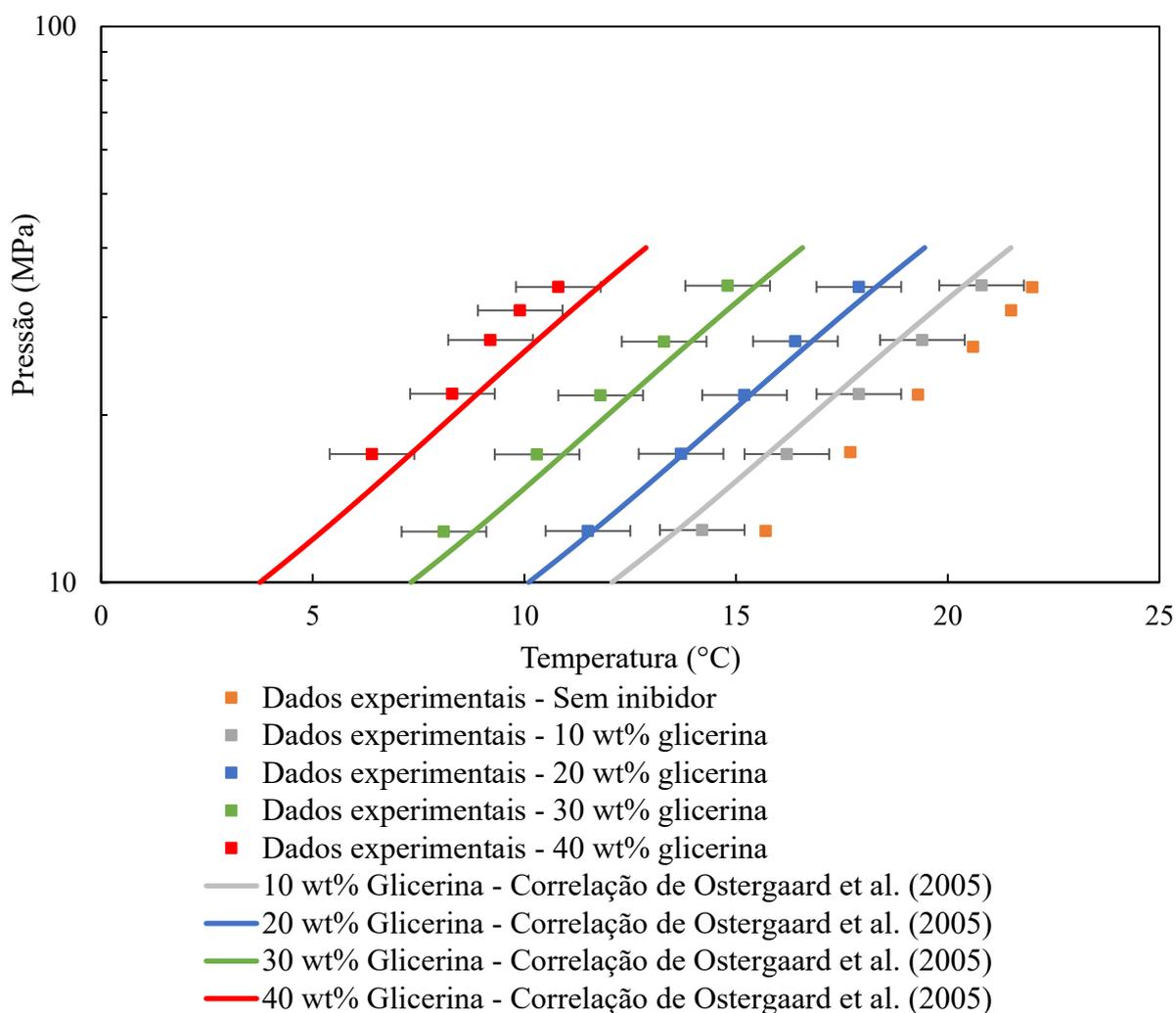
$$\Delta T = (C_1 W + C_2 W^2 + C_3 W^3)(C_4 \ln(P) + C_5)[C_6(P_0 - 1000) + 1] \quad (5.3)$$

Onde ΔT é a supressão da temperatura de dissociação do hidrato em K ou $^{\circ}\text{C}$, P é a pressão do sistema em kPa, W é a concentração mássica do inibidor na fase aquosa, P_0 é a pressão de dissociação do hidrato na presença de água destilada a 273,15K em kPa e C_i são constantes (as do glicerol estão apresentadas na Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Constantes da correlação de Østergaard *et al.* (2005) para o glicerol.

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
0,135	$8,846 * 10^{-3}$	$-1,15 * 10^{-5}$	$1,335 * 10^{-2}$	0,378	$4,6 * 10^{-5}$

A Figura 5.37 mostra os resultados desta correlação em relação aos dados experimentais de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ para soluções aquosas contendo glicerina pura. Observa-se um bom ajuste aos dados experimentais, principalmente para as 3 menores concentrações de glicerina em água. Para 40%, o desvio fica em torno de 1 °C.

**Figura 5.37:** Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Østergaard *et al.* (2005).

Como uma forma de complementar a correlação de Yousif e Young (1993), Mohammadi e Tohidi (2005) elaboraram um novo modelo e que leva em consideração misturas de diferentes inibidores orgânicos ou sais (Equação 5.4).

$$\Delta T = -a \left[\ln(1 - x_s) + bx_s^2 + \sum (C_{1,i}W_i + C_{2,i}W_i^2 + C_{3,i}W_i^3) \right] \quad (5.4)$$

Onde ΔT é a supressão da temperatura de dissociação do hidrato em K ou °C, W_i é a concentração mássica de sais na fase aquosa, x_s é a fração molar do soluto (inibidor orgânico) e a , b e C_i são parâmetros (Tabela 5.9 os apresenta para misturas entre glicerol, NaCl e KCl).

Tabela 5.9: Parâmetros da correlação de Mohammadi e Tohidi (2005) para misturas entre glicerol, NaCl e KCl.

Inibidor	a	b	C_1	C_2	C_3
Glicerol	116,38	-0,2151	-	-	-
NaCl	-	-	$-5,9048 \cdot 10^{-3}$	$-0,173489 \cdot 10^{-4}$	$-4,32669 \cdot 10^{-6}$
KCl	-	-	$-4,6760 \cdot 10^{-3}$	$-0,073968 \cdot 10^{-4}$	$-1,30581 \cdot 10^{-6}$

A Figura 5.38 apresenta o resultado para a correlação de Mohammadi e Tohidi (2005).

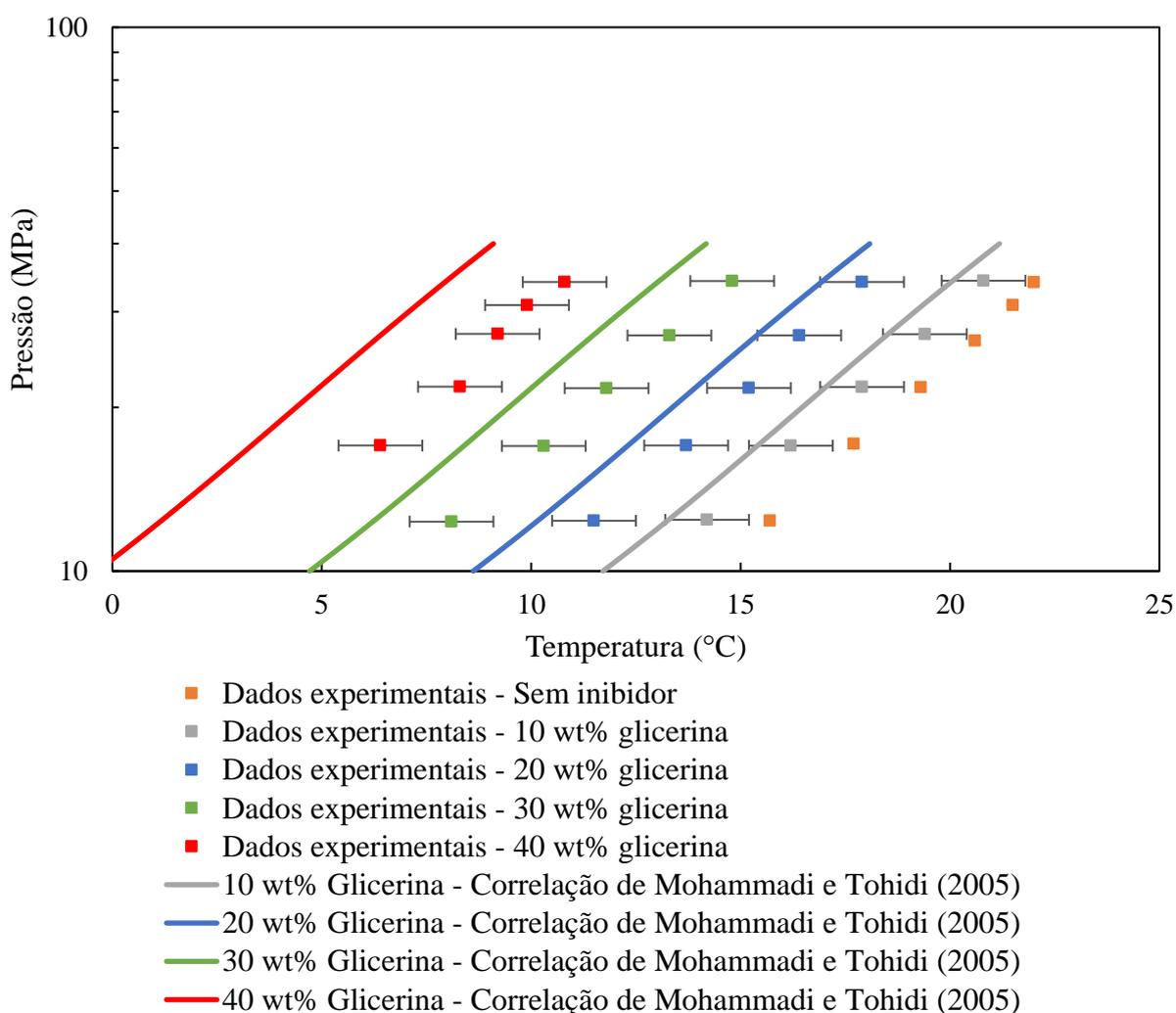


Figura 5.38: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Mohammadi e Tohidi (2005).

Mesmo este modelo vindo como um complemento ao de Yousif e Young (1993), ele não apresenta um melhor ajuste do que o anterior, tendo resultados piores para concentrações mássicas de 10 e 20%, e possuindo erros maiores que 1,5 °C para concentrações mássicas de 30 e 40% de glicerina.

Isto fica ainda mais evidente ao utilizar este modelo para as misturas de glicerina e sais atuando como inibidores (Figura 5.39). Para dois dos cinco casos, o ajuste apresenta desvios maiores que 1°C, ou seja, este modelo não é recomendado para predição da temperatura de supressão de hidratos em fluidos contendo muita glicerina pura ou misturas entre glicerina e sais.

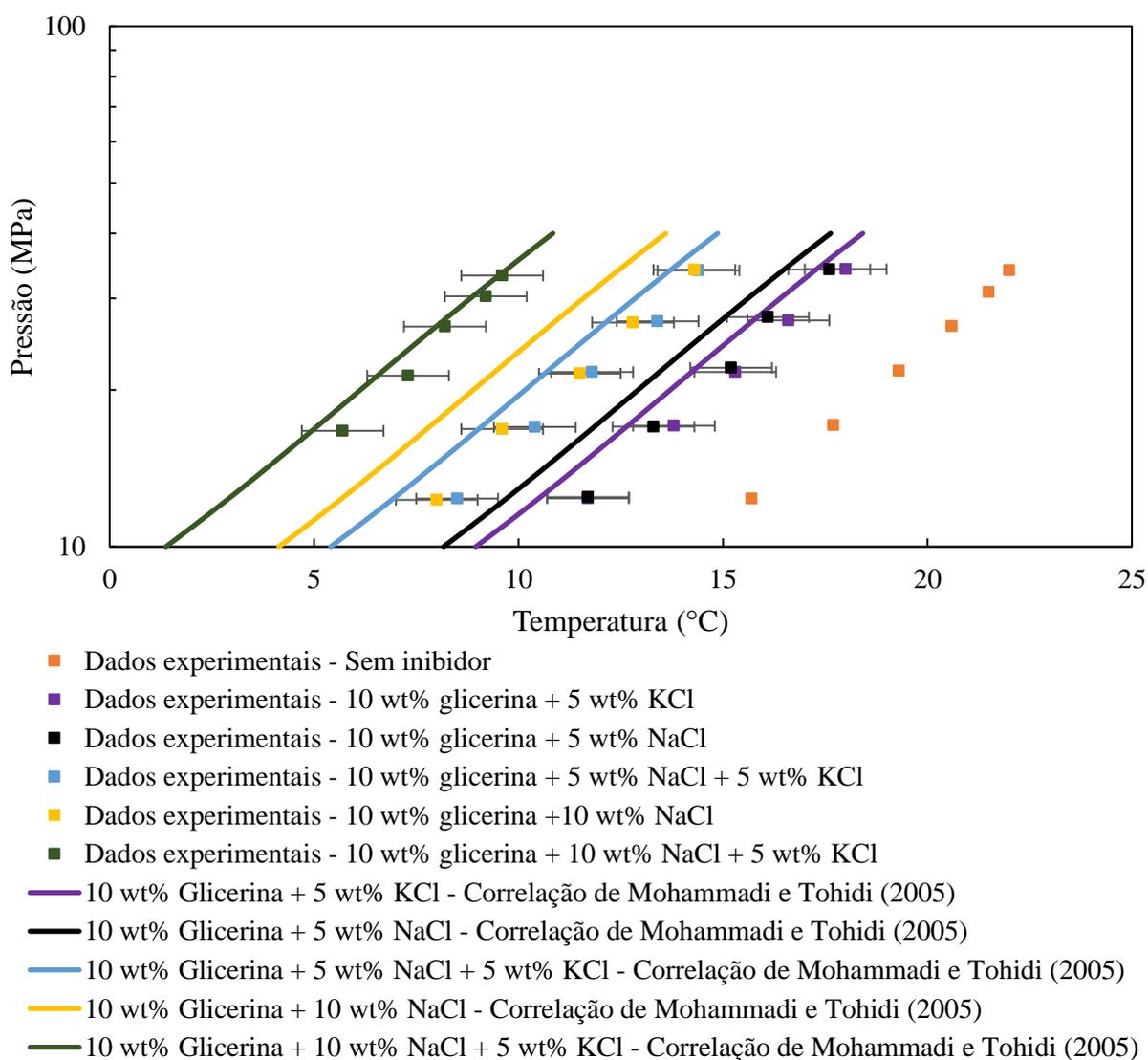


Figura 5.39: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação da correlação de Mohammadi e Tohidi (2005).

Hu *et al.* (2018) desenvolveram uma correlação universal para predição da supressão de temperatura em sistemas contendo inibidores termodinâmicos, sejam eles sais ou compostos orgânicos. Esta correlação foi desenvolvida a partir de vários dados experimentais da literatura, para várias composições gasosas e leva em consideração um parâmetro de entalpia de dissociação do hidrato (ΔH_{diss}) e a atividade da água (a_w). Em sua forma genérica ela possui o formato da Equação 5.5.

$$\frac{\Delta T}{T_0 T} = -\frac{nR}{\Delta H_{diss}} \ln a_w \quad (5.5)$$

Onde ΔT é a temperatura de supressão de hidrato, T_0 e T são as temperaturas de dissociação do hidrato para água pura e solução aquosa, respectivamente, a uma dada pressão, n é o número de hidratação e R é a constante universal dos gases.

Ao introduzir a fração molar efetiva (X), dada pela Equação 5.6, para os sais em solução, o termo $\ln a_w$ se transforma na Equação 5.7.

$$X = \sum_{j=sais} \sum_{i=ions} |z_{j,i}| x_{j,i} \quad (5.6)$$

Onde z_i é a carga dos íons e x_i é a fração molar dos íons.

$$\ln a_w = B_1 X + B_2 X^2 + B_3 X^3 \quad (5.7)$$

Onde B_1 , B_2 e B_3 são coeficientes ajustados.

Introduzindo a Equação 5.7 na 5.5 e representando $nR/\Delta H_{diss}$ por um termo β_{gas} , que varia de acordo com a composição gasosa, tem-se a correlação HLS (Equação 5.8).

$$\frac{\Delta T}{T_0 T} = -\beta_{gas} (B_1 X + B_2 X^2 + B_3 X^3) \quad (5.8)$$

Para misturas entre sais e inibidores orgânicos, a Equação 5.9 pode ser utilizada.

$$\frac{\Delta T}{T_0 T} = -\beta_{gas} (\ln a_w^{sal} + \ln a_w^{IO}) \quad (5.9)$$

Onde a atividade aquosa é calculada pela combinação da contribuição dos sais (a_w^{sal}) e dos inibidores orgânicos (a_w^{IO}).

A Tabela 5.10 apresenta os coeficientes B_1 , B_2 e B_3 para sais e glicerol.

Tabela 5.10: Coeficientes da correlação HLS.

Inibidor	B_1	B_2	B_3
Sais	-1,06152	3,25726	-37,2263
Glicerol	-0,97430	-2,03087	-

Para uma composição molar gasosa de 75% CH₄ e 25% CO₂ os autores sugerem $\beta_{gas} = 0,8903 \times 10^{-3}$ ou $0,8529 \times 10^{-3}$. Verificou-se um ajuste melhor, em relação aos dados experimentais, para a primeira opção. Porém, mesmo com este β_{gas} , a correlação só funciona bem para concentrações mássicas de 10 e 20% glicerina, apresentando erros da ordem de 1 °C para 30%, e maiores que 1 °C para 40% deste componente (Figura 5.40).

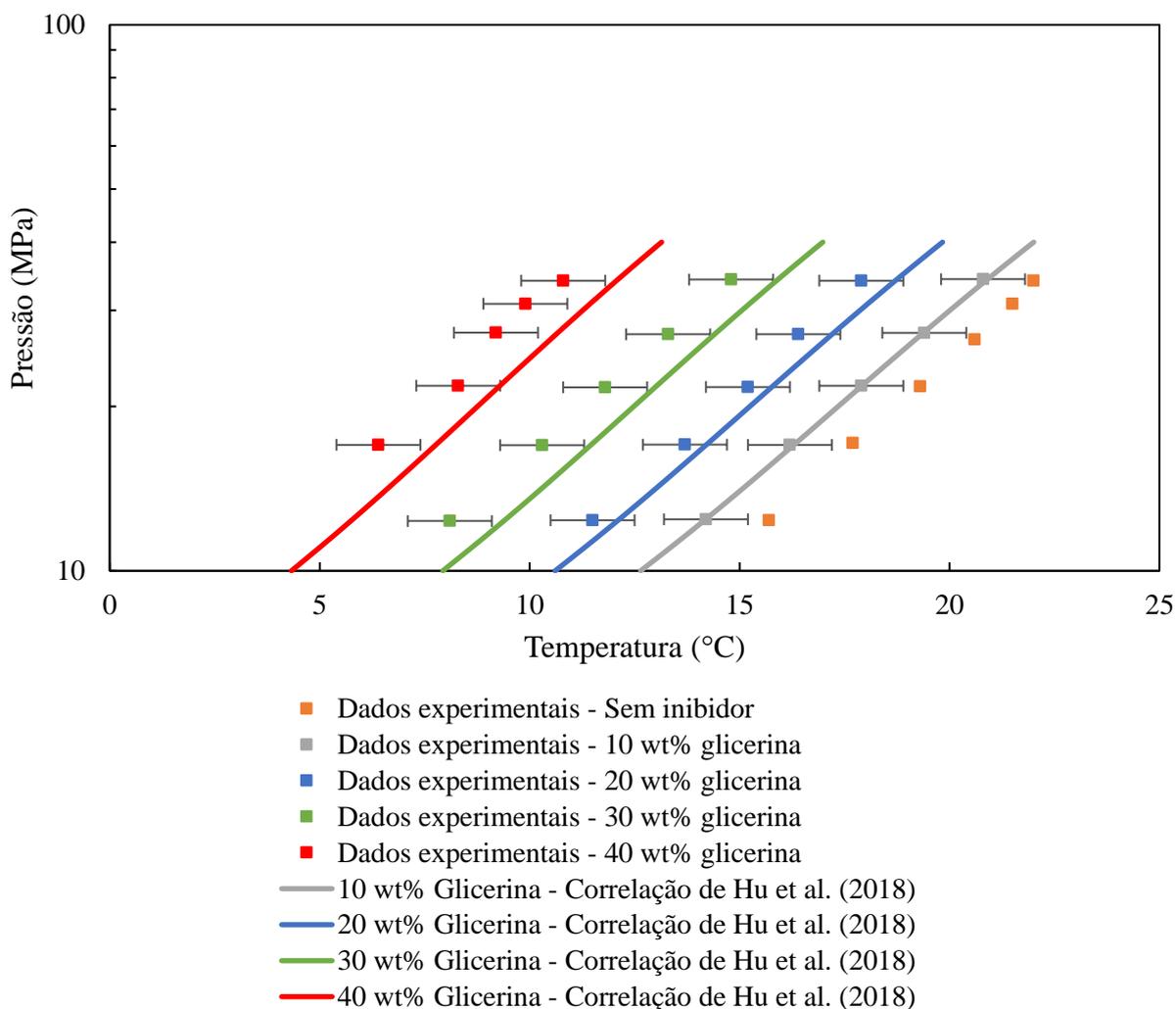


Figura 5.40: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação da correlação de Hu *et al.* (2018).

Este modelo também não consegue se correlacionar bem para os dados experimentais de glicerina e sais (Figura 5.41). Os erros para menores concentrações de glicerina e sais ficaram na ordem de 1 °C e este desvio aumentou a cada adição de sal na solução, sendo maior que 2 °C para a solução contendo 10% de glicerina + 10% de NaCl + 5% de KCl.

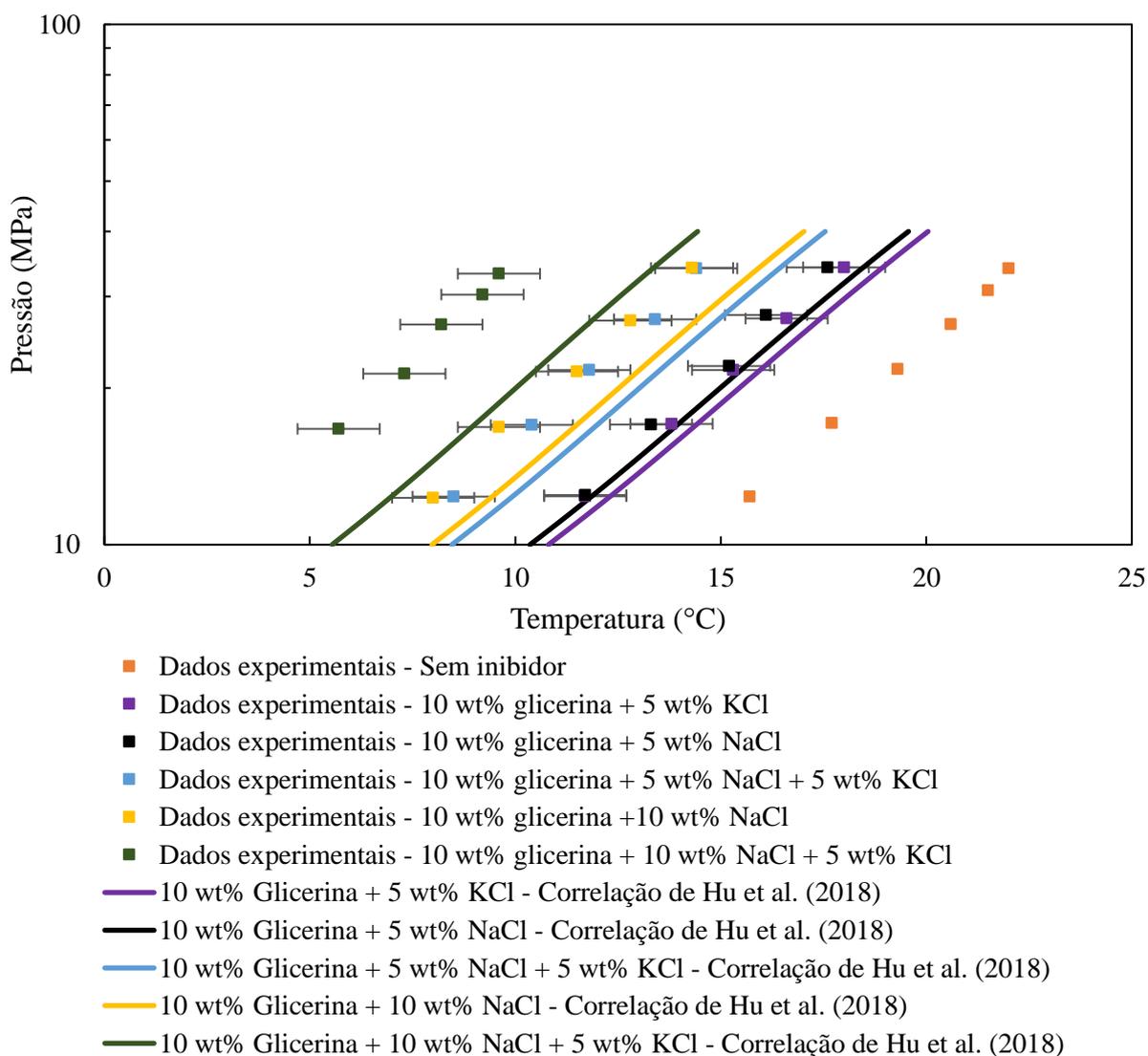


Figura 5.41: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação da correlação de Hu *et al.* (2018).

Dentre as 5 correlações para predição da supressão de temperatura testadas, a que melhor se ajustou para os dados da glicerina pura foi a de Østergaard *et al.* (2005), sendo recomendada para predições provocadas pela glicerina até concentrações mássicas de 40%.

Enquanto, para hidratos em solução aquosa contendo glicerina e sais, o modelo de Yousif e Young (1993) foi o que melhor se ajustou com os dados experimentais, para concentrações mássicas menores e iguais a 10% de glicerina + 15% de sais.

Porém, vale ressaltar que, com os novos dados obtidos experimentalmente neste trabalho, os coeficientes dos modelos citados podem ser melhor ajustados ou um novo modelo pode ser criado, visto que a acurácia mostrada pelas correlações pode ser melhorada. A pouca quantidade de dados experimentais que existiam para glicerina atuando como inibidor e, também, de misturas de glicerina e sais pode ser a causa da limitação das correlações.

5.8 Proposta de novos modelos para predição da supressão da temperatura de equilíbrio de hidratos em soluções de glicerina e sais

A partir dos dados experimentais apresentados nas Sessões 5.3 e 5.4 deste Capítulo, foram elaboradas correlações matemáticas que podem ser utilizadas para prever a supressão da temperatura de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em misturas de glicerina e sais, para os intervalos de pressão e temperatura estudados. Estas correlações foram desenvolvidas tomando como base os modelos de Østergaard *et al.* (2005), ao levar em consideração o efeito da pressão na temperatura de supressão, e o de Hu *et al.* (2018), que introduziu a fração molar efetiva dos inibidores termodinâmicos em solução.

A modelagem matemática foi realizada utilizando regressão não-linear – método dos mínimos quadrados, algoritmo de Levenberg-Marquardt –, através do *software* LAB Fit, desenvolvido para tratamento e análise de dados experimentais (SILVA E SILVA, 2023). O Coeficiente de Correlação (R^2) foi utilizado como um parâmetro para expressar a qualidade do ajuste desenvolvido. Nos modelos propostos, a temperatura de supressão (ΔT) é dada em °C ou K, a pressão do sistema (P) em MPa e X é a fração molar efetiva, sendo X_G a fração molar efetiva da glicerina em água pura e X_S a fração molar efetiva de sais em água pura. As temperaturas de dissociação do hidrato para água pura (T_0) foram calculadas a partir da Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong.

5.8.1 Modelo proposto considerando somente glicerina em solução aquosa

Analisando todos os dados obtidos e apresentados na Seção 5.3, a Equação 5.10 é proposta para modelagem matemática, considerando somente glicerina como inibidor termodinâmico.

$$\Delta T = (AX_G + BX_G^2 + CX_G^3) * (D \ln P + E) \quad (5.10)$$

Onde ΔT é a temperatura de supressão de hidrato em °C ou K, X_G é a fração molar efetiva da glicerina, P é a pressão do sistema em MPa e A, B, C, D e E são coeficientes ajustados.

A Tabela 5.11 apresenta os coeficientes que melhor se ajustaram a esta equação ($R^2 = 0,99869$), para hidratos de metano e dióxido de carbono, e a Tabela 5.12 mostra as frações molares efetivas da glicerina em solução calculados através da Equação 5.6.

Tabela 5.11: Constantes do modelo proposto para glicerina atuando como inibidor para hidratos de CH₄ e CO₂.

A	B	C	D	E
2,83933E+00	2,53065E+01	-1,30176E+02	1,33006E+00	2,08235E+01

Tabela 5.12: Fração molar efetiva da glicerina em solução.

Quantidade de inibidor	X_G calculado
10 wt% Glicerina	0,02127
20 wt% Glicerina	0,04663
30 wt% Glicerina	0,07735
40 wt% Glicerina	0,11537

A Figura 5.42 mostra os resultados deste novo modelo proposto. Visualiza-se que esta correlação obtém erros menores que 1 °C para todos estes casos testados. Isto pode ser também corroborado através das temperaturas calculadas pelo modelo e o desvio absoluto, mostrados na Tabela 5.13.

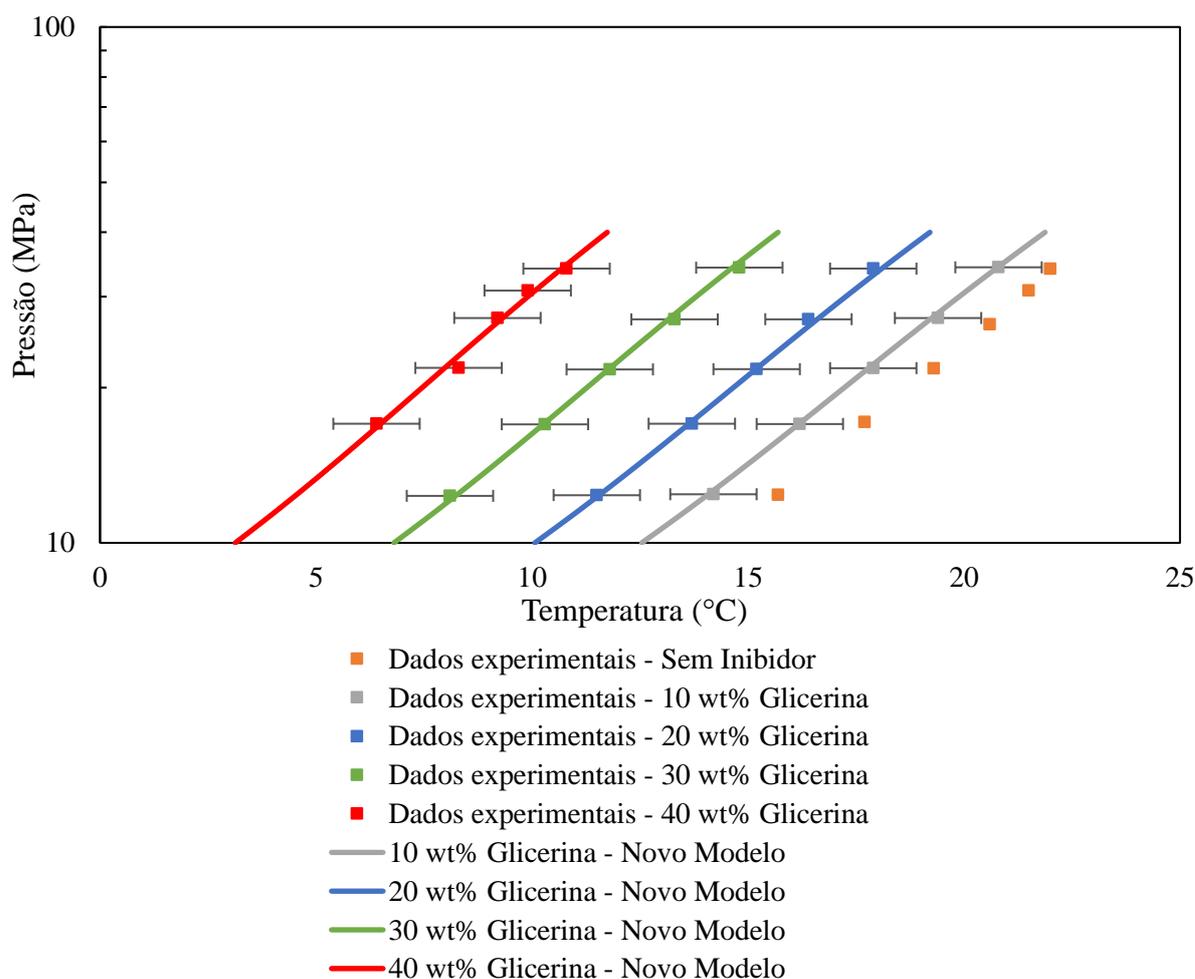
**Figura 5.42:** Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ para soluções aquosas de glicerina pura e aplicação do novo modelo (Equação 5.10).

Tabela 5.13: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ em soluções aquosas de glicerina e desvios absolutos em relação aos valores calculados pela Equação 5.10.

Glicerina 10 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,42	14,2	14,07	0,13
17,00	16,2	16,18	0,02
21,82	17,9	17,80	0,10
27,28	19,4	19,27	0,13
34,20	20,8	20,80	0,00
Glicerina 20 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,38	11,5	11,54	0,04
17,02	13,7	16,64	0,06
21,71	15,2	15,19	0,01
27,14	16,4	16,63	0,23
34,01	17,9	18,12	0,22
Glicerina 30 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,33	8,1	8,22	0,12
16,98	10,3	10,26	0,04
21,69	11,8	11,78	0,02
27,12	13,3	13,18	0,12
34,16	14,8	14,66	0,14
Glicerina 40 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
17,02	6,4	6,50	0,10
21,83	8,3	7,99	0,31
27,30	9,2	9,34	0,14
30,85	9,9	10,10	0,20
34,00	10,8	10,71	0,09

5.8.2 Modelo proposto considerando misturas de glicerina e sais em solução aquosa

Analisando todos os dados obtidos e apresentados nas Sessões 5.3 e 5.4, a Equação 5.11 é proposta para modelagem matemática, considerando tanto glicerina pura, quanto misturas de glicerina e sais como inibidores termodinâmicos.

$$\Delta T = [(AX_G + BX_G^2 + CX_G^3) + (DX_S + EX_S^2 + FX_S^3)] * (G \ln P + H) \quad (5.11)$$

Onde ΔT é a temperatura de supressão de hidrato em °C ou K, X_G é a fração molar efetiva da glicerina, X_S é a fração molar efetiva do sal, P é a pressão do sistema em MPa e A, B, C, D e E são coeficientes ajustados.

A Tabela 5.14 apresenta os coeficientes que melhor se ajustaram a esta equação ($R^2 = 0,99711$) para hidratos de metano e dióxido de carbono, e a Tabela 5.15 mostra as frações molares efetivas da glicerina e dos sais em solução, calculados através da Equação 5.6.

Tabela 5.14: Constantes do modelo proposto para glicerina e sais atuando como inibidores de hidratos de CH₄ e CO₂.

A	B	C	D
7,40529E+00	6,68289E+01	-3,49738E+02	1,07981E+01
E	F	G	H
-4,60822E+01	6,31354E+02	7,47123E-01	7,25338E+00

Tabela 5.15: Frações molares efetivas da glicerina e dos sais em solução.

Quantidade de inibidor	X_G calculado	X_S calculado
10 wt% Glicerina + 5 wt% KCl	0,02183	0,02481
10 wt% Glicerina + 5 wt% NaCl	0,02168	0,03143
10 wt% Glicerina + 5 wt% NaCl + 5 wt% KCl	0,02225	0,05758
10 wt% Glicerina + 10 wt% NaCl	0,02210	0,06411
10 wt% Glicerina + 10 wt% NaCl + 5 wt% KCl	0,02269	0,09171

A Figura 5.43 mostra os resultados deste novo modelo proposto. Visualiza-se que esta correlação obtém erros menores que 1 °C para todos estes casos testados. Isto pode ser também corroborado através das temperaturas calculadas e o desvio absoluto, mostrados na Tabela 5.16.

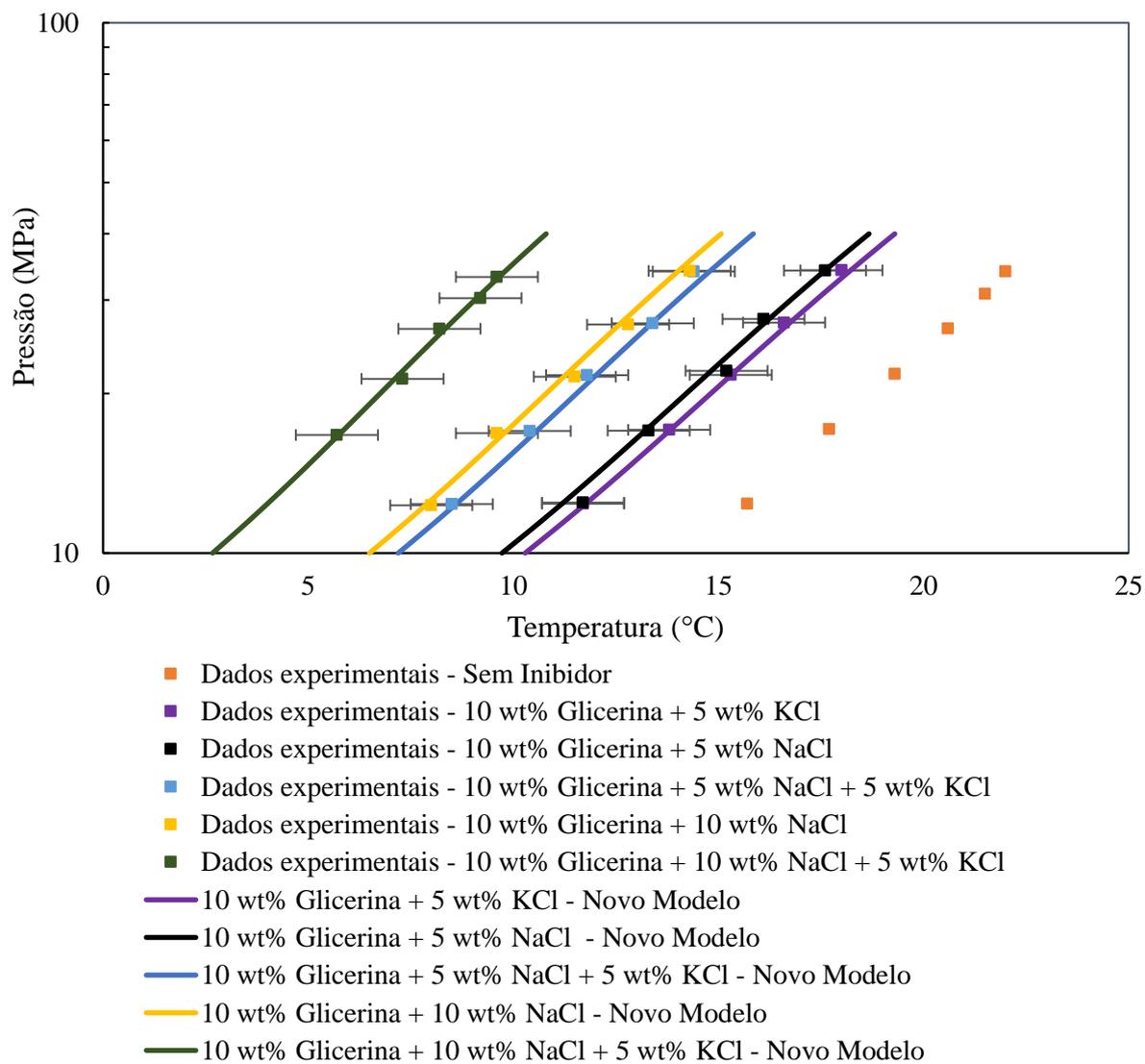


Figura 5.43: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos de CH_4 e CO_2 para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação do novo modelo (Equação 5.11).

Tabela 5.16: Dados de equilíbrio de hidratos de CH₄ e CO₂ em soluções aquosas de glicerina e sais e desvios absolutos em relação aos valores calculados pela Equação 5.11.

Glicerina 10 wt% + NaCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,45	11,7	11,21	0,49
17,02	13,3	13,22	0,08
22,06	15,2	14,84	0,36
27,61	16,1	16,25	0,15
34,10	17,6	17,62	0,02
Glicerina 10 wt% + NaCl 10 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,31	8,0	7,84	0,16
16,82	9,6	9,78	0,18
21,51	11,5	11,24	0,26
26,96	12,8	12,60	0,20
34,04	14,3	14,05	0,25
Glicerina 10 wt% + KCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,39	11,7	11,75	0,05
17,07	13,8	13,83	0,03
21,68	15,3	15,33	0,03
27,21	16,6	16,77	0,17
34,13	18,0	18,25	0,25
Glicerina 10 wt% + NaCl 5 wt% + KCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,37	8,5	8,59	0,09
16,98	10,4	10,57	0,17
21,66	11,8	12,03	0,23
27,12	13,4	13,40	0,00
33,95	14,4	14,81	0,41
Glicerina 10 wt% + NaCl 10 wt% + KCl 5 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
16,69	5,7	5,74	0,04
21,31	7,3	7,12	0,18
26,49	8,2	8,36	0,16
30,26	9,2	9,13	0,07
33,18	9,6	9,68	0,08

5.8.3 Testes dos modelos propostos em outros dados experimentais

A Equação 5.10 foi testada nos dados experimentais apresentados na Tabela 3.1 da Seção 3.2 (Tópico 3.2.4). Os coeficientes desta equação foram ajustados de acordo com a composição gasosa utilizada nos ensaios. A Tabela 5.17 apresenta os coeficientes ajustados para cada situação.

Tabela 5.17: Constantes do modelo proposto para glicerina atuando como inibidor para hidratos de diversos gases.

Gás	A	B	C	D	E
Metano	7,72106E+00	7,16913E+00	1,82237E+01	9,69673E-01	7,85768E+00
Dióxido de Carbono	2,23061E+01	1,66770E+02	-1,40461E+03	1,34364E-01	3,40383E+00
Gás Natural*	9,87738E-01	6,20784E+01	-4,79795E+02	1,12628E+00	2,52072E+01

* 87,26% Metano + 7,57% Etano + 3,10% Propano + 0,49% Isobutano + 0,79% N-Butano + 0,20% Iso-Pentano + 0,20% N-Pentano + 0,39% Nitrogênio

As Figuras 5.44, 5.45 e 5.46 ilustram os dados experimentais dos autores apresentados na Tabela 3.1 e as curvas calculadas através do modelo proposto. Observa-se que há uma boa representatividade do modelo em relação aos dados dos ensaios.

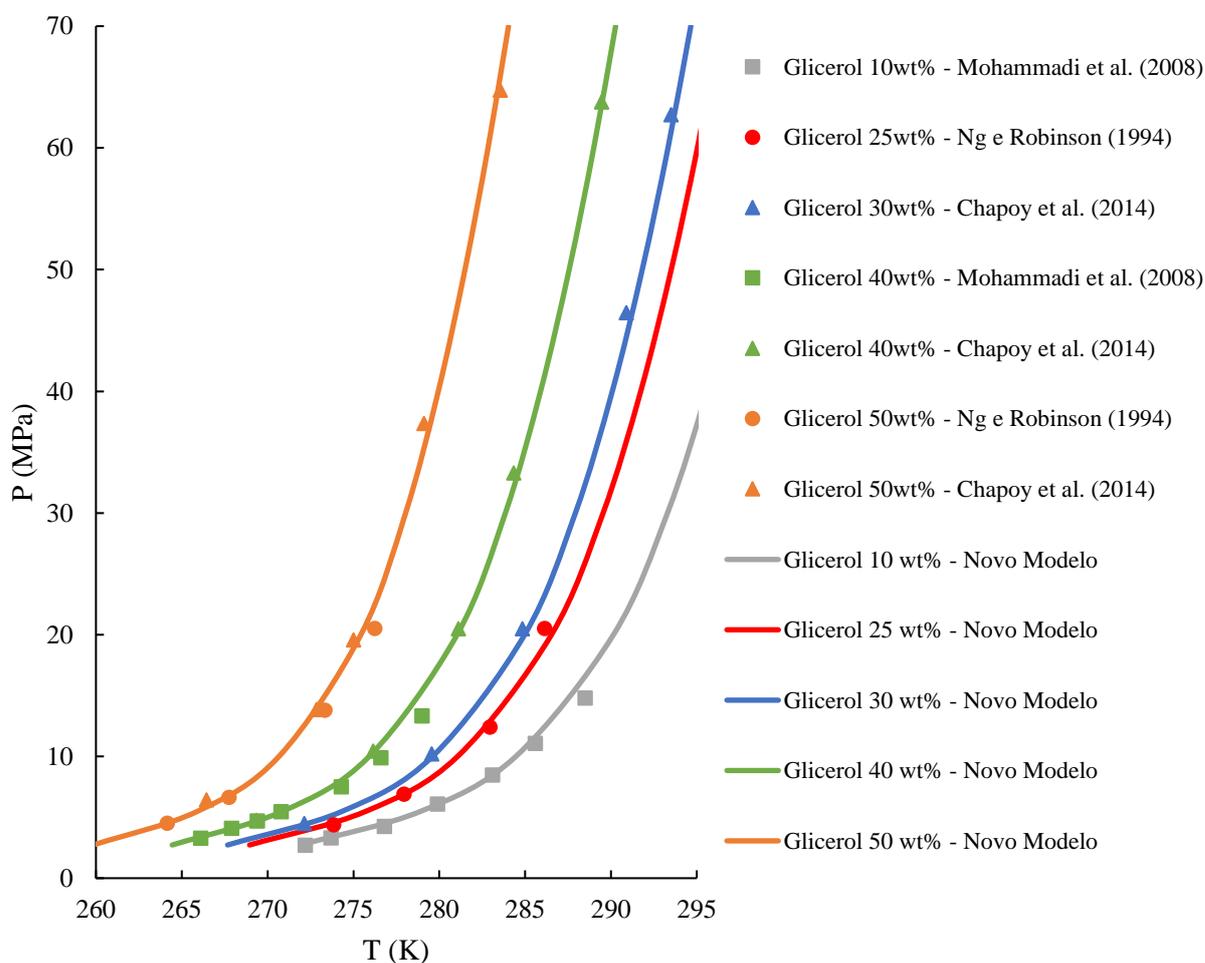


Figura 5.44: Dados experimentais e calculados de equilíbrio de hidratos de metano em água contendo glicerol.

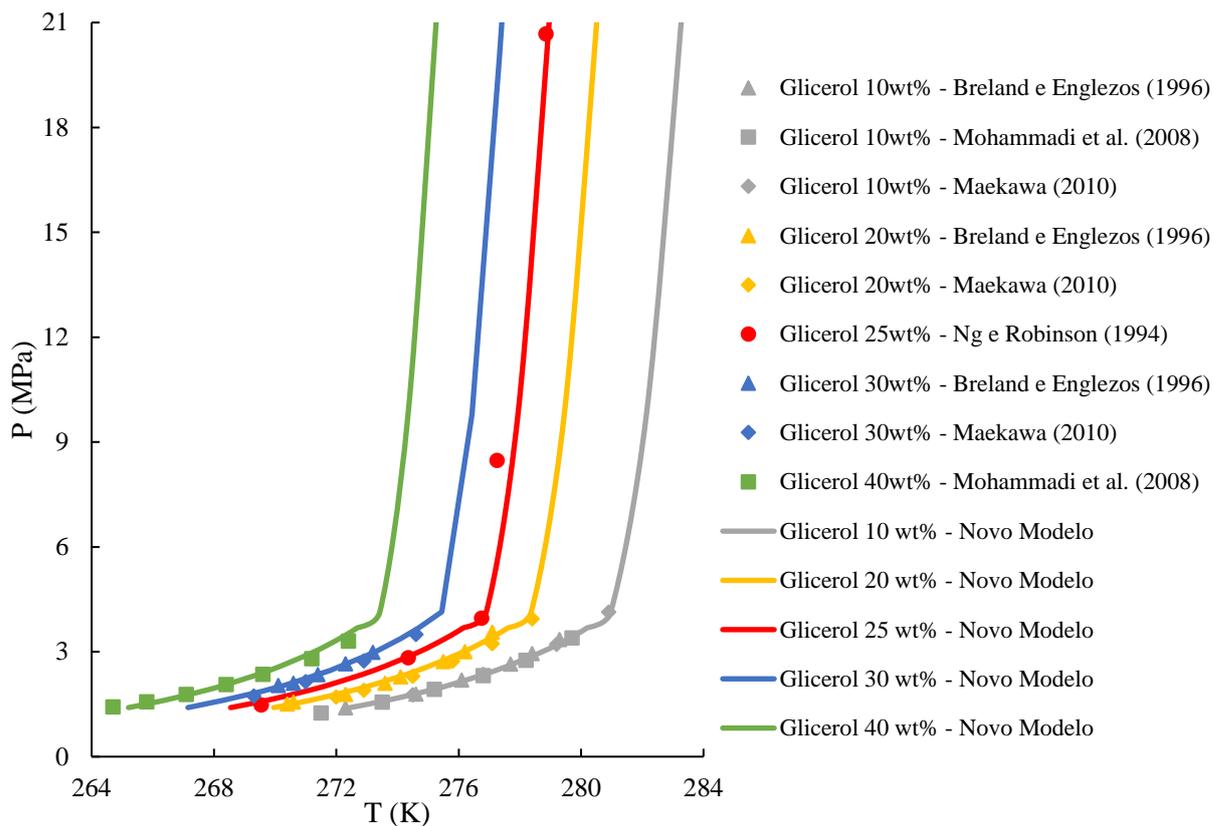


Figura 5.45: Dados experimentais e calculados de equilíbrio de hidratos de dióxido de carbono em água contendo glicerol.

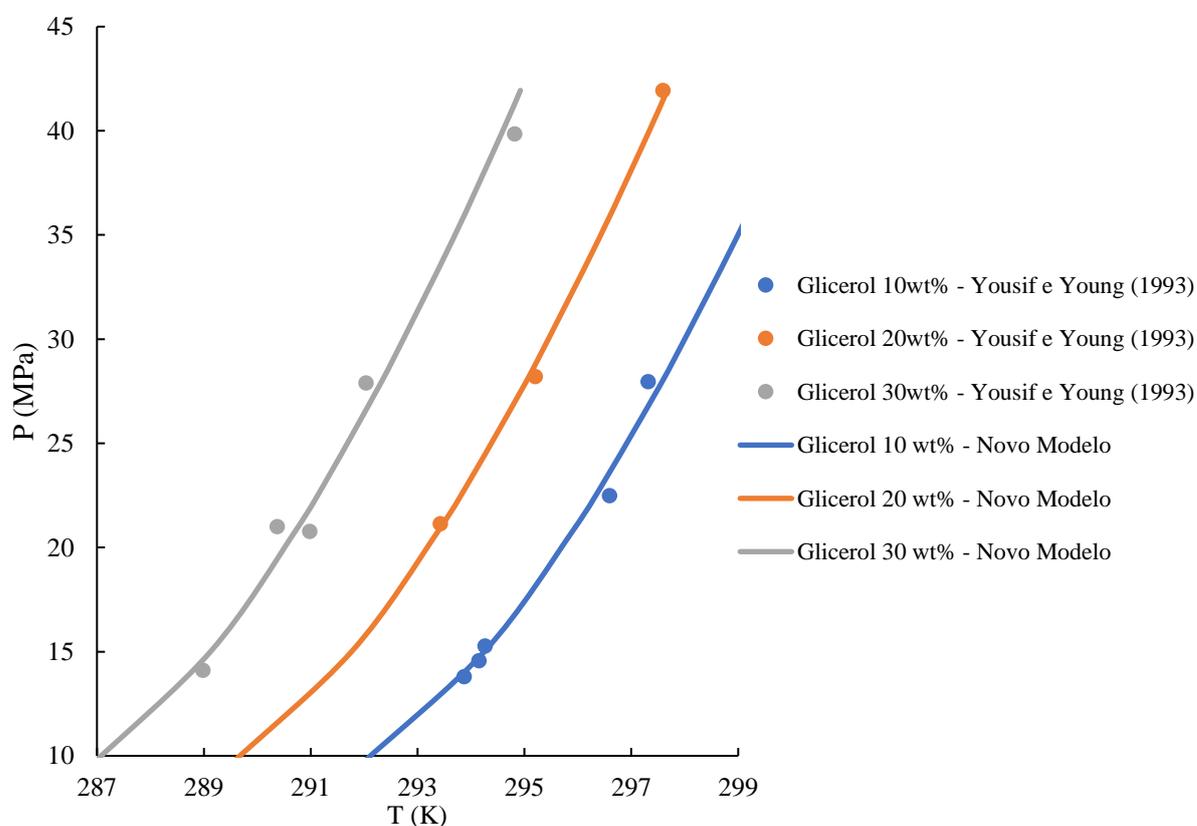


Figura 5.46: Dados experimentais e calculados de equilíbrio de hidratos de gás natural em fluido contendo glicerol.

Comparando o ajuste apresentado na Figura 5.45 com a simulação realizada através de Equação de Estado na Figura 3.45, nota-se que a correlação utilizada consegue prever as curvas completas para composições de 25 e 30% de glicerol, mesmo após a mudança de fase. Podendo ser utilizada como uma estimativa para obtenção do ponto quádruplo, para os casos em que a simulação não conseguir prever este ponto.

A Equação 5.11 foi testada nos dados experimentais apresentados na Tabela 5.5 da Seção 5.5. Foram utilizados os mesmos coeficientes apresentados na Tabela 5.14. A Figura 5.47 mostra os resultados do modelo proposto. Visualiza-se que esta correlação obtém desvios absolutos menores que 0,5 °C para este caso testado (barra de erro de 0,5 °C adicionada horizontalmente, para facilitar a visualização). Isto pode ser também corroborado através das temperaturas calculadas e os desvios absolutos, mostrados na Tabela 5.18.

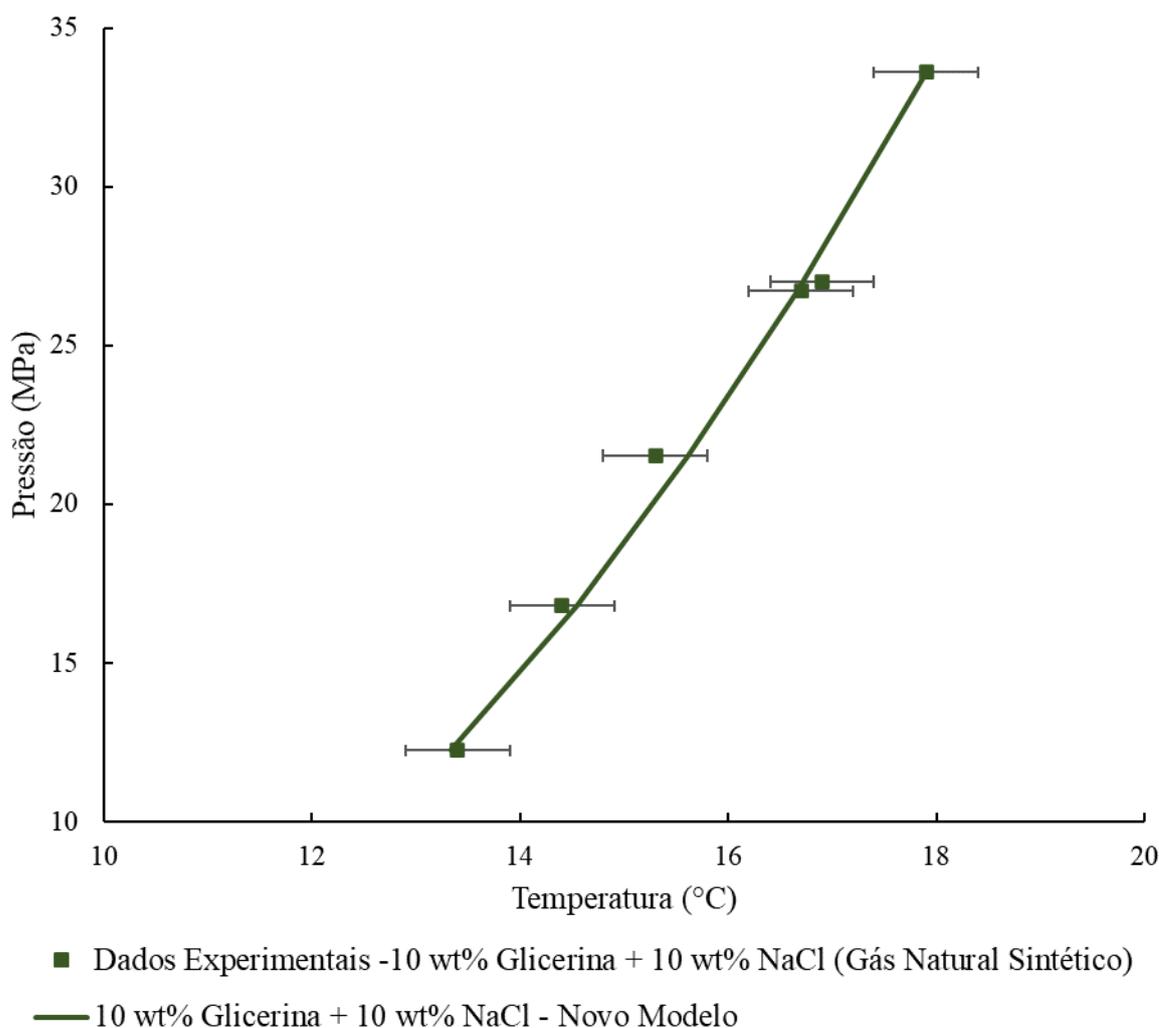


Figura 5.47: Dados experimentais do equilíbrio de hidratos do gás natural sintético para soluções aquosas de glicerina e sais e aplicação do novo modelo (Equação 5.11).

Tabela 5.18: Dados de equilíbrio de hidratos do gás natural sintético em solução aquosa de glicerina e NaCl e desvios absolutos em relação aos valores calculados.

Glicerina 10 wt% + NaCl 10 wt%			
P (MPa)	T experimental (°C)	T calculada (°C)	Desvio absoluto (°C)
12,24	13,4	13,33	0,07
16,80	14,4	14,55	0,15
21,52	15,3	15,62	0,32
26,71	16,7	16,66	0,04
27,01	16,9	16,72	0,18
33,60	17,9	17,91	0,01

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho aborda a aplicação do método isocórico PVT para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono em soluções aquosas contendo glicerina, glicerina e sais e emulsões de olefina linear e água. Misturas estas que podem estar presentes em formulações de fluidos de perfuração utilizados na área de exploração de poços de hidrocarbonetos. Além disso, foram testados modelos termodinâmicos e correlações matemáticas da literatura nos dados gerados, e dois novos modelos matemáticos foram propostos para predição da supressão de temperatura de hidratos para as misturas de fluidos utilizadas nos experimentos.

Este capítulo está estruturado em concordância com os tópicos expostos ao longo deste trabalho, destacando as principais conclusões da revisão bibliográfica e dos resultados experimentais e discussões. O capítulo finaliza com a exposição das sugestões para trabalhos futuros, de modo a complementarem ou aperfeiçoarem o estudo realizado.

6.1 Revisão bibliográfica

Existem diversos casos reais na indústria de formação de hidratos em diferentes fases da exploração de poços de óleo e gás. Tratando-se de atividades de perfuração, o uso de fluidos de perfuração base água sem inibidores é suscetível a este tipo de problema, principalmente em ambientes *offshore*. Portanto, nestas situações, sempre é importante a ação preventiva, através da aplicação de inibidores termodinâmicos. O uso de fluidos de perfuração de base sintética também é recomendado como medida preventiva de deposição de hidratos, já que eles tendem a minimizar este tipo de problema em função da menor quantidade de água na mistura.

Para um bom projeto de completação de poços, os seguintes aspectos devem ser levados em consideração: conhecimento da pressão e temperatura operacionais; condições de equilíbrio de hidratos para a composição do gás a ser produzido; tipo do inibidor e quantidade a ser utilizada; profundidade e local de injeção do inibidor; capacidade de vazão e material das linhas; isolamento térmico dos dutos; e possíveis precipitações de sais.

Observa-se que, quando há ocorrência da formação de hidrato durante o teste de formação, normalmente executado após a completação do poço, as maneiras mais efetivas de

removê-lo são através da aplicação de colunas especiais utilizando flexitubo para jatear ou triturar o hidrato, combinado com fluidos contendo inibidores termodinâmicos, já que os cinéticos ainda são quase inexplorados em campo.

Os casos mais críticos comentados foram os de prisão de flexitubo ou cabo de perfilagem, devido a obstruções por hidratos. Para estas situações, as técnicas mais efetivas foram a tentativa de localização do topo do hidrato através de canhoneios e circulação reversa. Assim que este ponto é localizado, é conduzida a despressurização utilizando nitrogênio para dissociação do hidrato, como técnica recomendada.

Lavar o topo do bloqueio por hidrato utilizando um fluido aquecido é inefetivo, visto que há uma grande perda de calor ao longo do *riser*, devido às baixas temperaturas alcançadas pela água do mar. Além disso, aumentar a pressão na maioria dos casos também é ineficiente, pois o hidrato se torna ainda mais estável. Tentativas de retirada dos equipamentos através de puxões não são recomendadas, pois pode haver perda da integridade física destes.

6.2 Resultados e discussões

Devido à escassez de dados experimentais de equilíbrio de hidratos para misturas gasosas de metano e dióxido de carbono, em soluções aquosas contendo glicerina ou mistura de glicerina e sais, foram formuladas dez composições de água com estes componentes para os ensaios experimentais. Além disso, foram realizadas modelagens termodinâmicas, utilizando os modelos termodinâmicos RKSA-Infochem e CPA, para comparação com os resultados experimentais obtidos.

Nos ensaios realizados com glicerina em concentrações mássicas de 10, 20, 30 e 40% em água, para pressões de até 35 MPa, o aumento da concentração de glicerina diminuiu a quantidade de hidrato formado, visto que a queda de pressão ocasionada pela nucleação e crescimento ficou menos acentuada a cada aumento de concentração. O efeito da supressão de temperatura para estes ensaios mostrou uma relação linear. Para 10%, a supressão de temperatura média provocada pela adição de glicerina no sistema foi de 1,7 °C. Para as concentrações de 20, 30 e 40%, os valores foram 4,4, 7,7 e 11,7 °C. As simulações realizadas com estas composições, utilizando o modelo RKSA-Infochem, mostraram desvios menores que 1 °C para todos os casos testados.

Em relação aos dados experimentais de mistura entre glicerina e sais, com exceção da curva com maior quantidade de inibidores (10% de glicerina + 10% de NaCl + 5% de KCl), as simulações apresentaram bom ajuste em relação aos dados experimentais. Os valores máximos de supressão encontrados para a solução com maior quantidade de inibidores foram de 12,8 °C. Observou-se que a cada 5% de sais adicionados ao fluido, a curva de equilíbrio foi deslocada, aproximadamente, na mesma proporção que ao adicionar 10% de glicerina pura. Sendo que, dos sais testados, o NaCl, é mais barato que a glicerina e apresentou melhores resultados experimentais de inibição do que o KCl, para uma mesma concentração mássica.

De forma a comparar o equilíbrio de hidratos de metano e dióxido de carbono, que forma estrutura SI, com hidratos de gás natural sintético (estruturas SI e SII), que são os hidratos mais propensos a serem formados em situações de campo, foram realizados seis ensaios em uma solução contendo 10% de glicerina + 10% de NaCl. Comparando estes casos, as diferenças de temperatura ficaram entre 4 e 5,5 °C, o que pode levar a situações prematuras de formação de hidrato em campo, caso não se saiba a composição gasosa incorporada ao fluido. Além disso, foram gerados, aproximadamente, cinco vezes mais hidratos no sistema.

Para avaliar o efeito da inibição de hidratos de uma emulsão de olefina linear em água (60/40 vol%), foram preparados dois fluidos, um contendo 1% de emulsificante e o outro, 3% do mesmo emulsificante. Foram realizados quatro ensaios para cada uma destas emulsões com uma mistura gasosa de metano e dióxido de carbono. A EDE RKSA não conseguiu prever o efeito da olefina para inibição de hidratos. Ao utilizar 1% de emulsificante um bom deslocamento da curva em termos de temperatura foi observado, na ordem de 6 °C. Já quando foi utilizado 3% de emulsificante, para melhorar a estabilidade da emulsão, houve um efeito indesejado de prolongamento da dissociação do hidrato, se aproximando dos dados experimentais de equilíbrio para a água pura.

As bases glicerina e olefina testadas não formaram hidratos, mesmo a altas pressões. Nestes casos, hidratos não se formaram devido à alta quantidade de sais presentes na fase aquosa da base do fluido de perfuração (mais que 20%, em massa) e grandes quantidades de glicerina/olefina, mostrando que estes tipos de fluidos são indicados para situações em que há favorecimento para formação de hidratos em atividade de perfuração de poços de óleo e gás, principalmente.

Quanto a análise de predição de supressão da temperatura de hidratos, foram testadas correlações da literatura. Dentre as cinco correlações testadas, a que melhor se ajustou para os dados da glicerina pura foi a de Østergaard *et al.* (2005), sendo recomendada para predições da temperatura de supressão provocada pela glicerina até concentrações mássicas de 40%.

Enquanto o modelo de Yousif e Young (1993) melhor se correlacionou com os dados da solução aquosa contendo glicerina e sais, para concentrações mássicas de até 10% de glicerina + 15% de sais.

Dois novos modelos empíricos foram propostos para predição da supressão de temperatura de hidratos de metano e dióxido de carbono em mistura de glicerina e sais. A modelagem matemática e ajuste dos coeficientes das equações foram realizados utilizando regressão não-linear – método dos mínimos quadrados, algoritmo de Levenberg-Marquardt. Os novos modelos foram testados em vários dados experimentais, mostrando boa representatividade, podendo ser empregados para situações de campo.

6.3 Sugestões para trabalhos futuros

Pelo fato de o tema de equilíbrio de hidratos ser bastante amplo, vários estudos podem ser realizados. Primeiramente, experimentos podem ser realizados para concentrações ampliadas do que as testadas. Recomenda-se ensaios para misturas em concentrações mássicas de até 30% de glicerina + 20% de sais. Porém, vale ressaltar que seria necessário um equipamento que pudesse alcançar temperaturas abaixo de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ para realização do procedimento.

Coefficientes de interação binária podem ser obtidos para a equação de estado CPA, para esta se adequar aos dados experimentais obtidos neste trabalho.

Um estudo de viabilidade econômica também pode ser realizado, a partir de diversas formulações de fluidos e inibidores termodinâmicos, com o intuito de baratear o custo do fluido, além de inibir a formação de hidratos. Um aplicativo contendo os modelos matemáticos com aplicações para prevenção de hidratos em atividades de perfuração de poços também poderia ser concebido.

Novos testes em emulsões de olefina linear em água também podem ser conduzidos ao adicionar sais na fase aquosa, para avaliar o efeito de supressão de temperatura não apenas causado pela olefina, como também pelo inibidor termodinâmico.

REFERÊNCIAS

ADISASMITO, S.; FRANK III, R. J.; SLOAN JR, E. D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 36, n. 1, p. 68-71, 1991.

AL-SABAGH, A. M.; NOOR EL-DIN, M. R.; MOHAMED, H. M. Oil Base Mud. Part I: Synthesis of some local surfactants used as primary emulsifiers for oil base mud and evaluation of their rheology properties. **Journal of dispersion science and technology**, v. 30, n. 7, p. 1079-1090, 2009.

AMORIM, Fernanda Bazilio de. **Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração à Base de Olefina**. 2022. 93p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Campinas, 2022.

Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2021 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro: ANP, 2008- .

ARRIETA, V. V.; TORRALBA, A. O.; HERNANDEZ, P. C.; GARCÍA, E. R. R.; MAIA, C. T.; GUAJARDO, M. Case history: Lessons learned from retrieval of coiled tubing stuck by massive hydrate plug when well testing in an ultradeepwater gas well in Mexico. **SPE Production & Operations**, v. 26, n. 04, p. 337-342, 2011.

BAI, Yong; BAI, Qiang. **Subsea engineering handbook**. Gulf Professional Publishing, 2018.

BAKHTYARI, A.; FAYAZI, Y.; ESMAEILZADEH, F.; FATHIKALJAH, J. Experimental determination of the temperature suppression in formation of gas hydrate in water based drilling mud. **Journal of Petroleum Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 16-31, 2018.

BAPTISTA, J. M. M.; ROSSI, L. F. S.; MORALES, R. E. M. Análise termodinâmica da formação de hidratos em atividades de perfuração. **Anais do Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás**, Pedra Azul, 2006.

BARKER, J. W.; GOMEZ, R. K. Formation of hydrates during deepwater drilling operations. **Journal of Petroleum Technology**, v. 41, n. 03, p. 297-301, 1989.

BARROS FILHO, A. F.; FRANCO, M. L. A.; GOMES, L. A. Q. M. Hydrates removal during the exploration evaluation of the 3-SES-149A well. In: **Proceedings of the Rio Oil & Gas Expo and Conference**. Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2011.

BELTRAO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V. M.; FAGUNDES NETTO, J. R.; HENRIQUES, C. C. D. Challenges and new technologies for the development of the pre-salt cluster, Santos basin, Brazil. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2009.

BOTREL, T. Hydrates prevention and removal in ultra-deepwater drilling systems. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2001.

BOURGOYNE, A. T.; MILLHEIM, K. K.; CHENEVERT, M. E.; YOUNG, F. S. Applied drilling engineering, vol. 2. **Text Book Series, SPE, Richardson, Texas**, 1991.

BRELAND, E.; ENGLEZOS, P. Equilibrium hydrate formation data for carbon dioxide in aqueous glycerol solutions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 41, n. 1, p. 11-13, 1996.

CAENN, Ryen; DARLEY, Henry CH; GRAY, George R. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. 7th ed. Gulf professional publishing, 2017.

CANO, M. L.; RABKE, S.; CANDLER, J. E.; DORN, P. B.; LOUALLEN, J.; SCOTT, P. D. Impact of Heat Aging on Sediment Toxicity of Ester/Olefin-Based Drilling Fluids to *Leptocheirus Plumulosus*. In: **SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference**. OnePetro, 2005.

CHA, M.; HU, Y.; SUM, A. K. Methane hydrate phase equilibria for systems containing NaCl, KCl, and NH₄Cl. **Fluid Phase Equilibria**, v. 413, p. 2-9, 2016.

CHAPOY, A.; ALSIYABI, I.; GHOLINEZHAD, J.; BURGASS, R.; TOHIDI, B. Clathrate hydrate equilibria in light olefins and mixed methane–olefins systems. **Fluid phase equilibria**, v. 337, p. 150-155, 2013.

CHAPOY, A.; BURGASS, R.; TOHIDI, B. Hydrate inhibition in propylene glycol and glycerol systems. In: **8th International Conference on Gas Hydrates, Beijing, China**. 2014.

CHAUDHRY, Amanat. **Oil well testing handbook**. Elsevier, 2004.

CHENEVERT, M. E.; PERNOT, V. Control of shale swelling pressures using inhibitive water-base muds. In: **SPE annual technical conference and exhibition**. OnePetro, 1998.

CHRISTIANSEN, R. L.; SLOAN JR, E. D. Mechanisms and kinetics of hydrate formation. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 715, n. 1, p. 283-305, 1994.
COCHRAN, S. Hydrate control and remediation best practices in deepwater oil developments. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2003.

CORDEIRO Jr, José Carlos. **Experimental characterization of inhibited carbon dioxide hydrates above the upper quadruple point**. 2019. 116p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

CORREA, C. C.; CRUZ, G. F.; VAZ Jr, A. S. L.; ARAUJO, B. S. A.; SILVA, A. A.; RODRIGUES, R. A.; LOMBA, R. F. T.; WALDMANN, A. T. A. Avaliação do potencial uso de bioglicerina como base para formulação de fluidos de perfuração aquosos para poços de petróleo e gás. **Química Nova**, v. 40, n. 4, p. 378-387, 2017.

CURBELO, F. D. S.; GARNICA, A. I. C.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. O.; MELO, M. A. F. **Desenvolvimento de um fluido de perfuração para poços petrolíferos a base de glicerina**, BR n. PI 0908661-7 A2. Depósito: 18 dez. 2009. Concessão:13 mar. 2012.

D'ALMEIDA, K. S.; VILELA, P. C.; CARDOSO, R. A.; FERNANDES, R. F.; SOUZA, M. F. F. Ocorrência de CO₂ em campos petrolíferos na margem leste brasileira. In: **49º Congresso Brasileiro de Geologia**. Rio de Janeiro, 2018.

DAVALATH, J.; BARKER, J. W. Hydrate inhibition design for deepwater completions. **SPE Drilling & Completion**, v. 10, n. 2, p. 115-121, 1995.

DE ALMEIDA, A. S.; LIMA, S. T. C.; ROCHA, P. S.; DE ANDRADE, A. M. T.; BRANCO, C. C. M; PINTO, A. C. C. CCGS opportunities in the Santos basin pre-salt development. In: **SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**. OnePetro, 2010.

DESCHAMPS, J.; DALMAZZONE, D. Hydrogen storage in semiclathrate hydrates of tetrabutyl ammonium chloride and tetrabutyl phosphonium bromide. **Journal of chemical & engineering data**, v. 55, n. 9, p. 3395-3399, 2010.

DEWAR, J.; HALKETT, D. Procedures control total mud losses while drilling in deep water. **Oil and Gas Journal;(United States)**, v. 91, n. 44, 1993.

DHOLABHAI, P. D.; BISHNOI, P. R. Hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions: mixtures of methane and carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 39, n. 1, p. 191-194, 1994.

DHOLABHAI, P. D.; ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, P. R. Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions. **The Canadian journal of chemical engineering**, v. 69, n. 3, p. 800-805, 1991.

DHOLABHAI, P. D.; KALOGERAKIS, N.; BISHNOI, P. R. Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrate formation in aqueous electrolyte solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 4, p. 650-654, 1993.

DHOLABHAI, P. D.; PARENT, J. S.; BISHNOI, P. R. Equilibrium conditions for hydrate formation from binary mixtures of methane and carbon dioxide in the presence of electrolytes, methanol and ethylene glycol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 141, n. 1-2, p. 235-246, 1997.

DUARTE, Antônio Camilo Ribeiro Santos Souza Bartoly. **PVT properties study of mixture of methane and glycerin based drilling fluids: Estudo das propriedades PVT de misturas de metano e fluidos de perfuração à base glicerina**. 2020. 103p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Campinas, 2020.

EBELTOFT, H.; YOUSIF, M.; SOERGAARD, E. Hydrate control during deep water drilling: overview and new drilling fluids formulations. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. OnePetro, 1997.

EDMONDS, B.; MOORWOOD, R. A. S.; SZCZEPANSKI, R. A practical model for the effect of salinity on gas hydrate formation. In: **European Production Operations Conference and Exhibition**. OnePetro, 1996.

ELLISON, B. T.; GALLAGHER L. M.; FROSTMAN, L. M. LORIMER, S. E. The physical chemistry of wax, hydrates, and asphaltene. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2000.

ELWARD-BERRY, J.; THOMAS, E. W. Rheologically Stable Deepwater Drilling Fluid Development and Application. In: **IADC/SPE Drilling Conference**. OnePetro, 1994.

FOSSIL, B.; SANGESLAND, S. Managed pressure drilling for subsea applications; well control challenges in deep waters. In: **SPE/IADC Underbalanced Technology Conference and Exhibition**. OnePetro, 2004.

FRAGA, C. T. C.; PINTO, A. C. C.; BRANCO, C. C. M.; PIZARRO, J. O. S.; PAULO, C. A. S. Brazilian pre-salt: An impressive journey from plans and challenges to concrete results. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2015.

FREITAS, A. M.; GASPARI, E.; VITULLO, L. H. S.; CARVALHO, P. R. R. Formation and removal of a hydrate plug formed in the annulus between coiled tubing and drill string. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2005.

Gaffney, Cline & Associates. **Review and evaluation of ten selected discoveries and prospects in the pre-salt play of the deepwater Santos Basin, Brazil**. CG/JW/RLG/C1820.00/gcaba.1914, ANP, Brasil, 15 de setembro de 2010.

GRIGG, R. B.; LYNES, G. L. Oil-based drilling mud as a gas-hydrates inhibitor. **SPE drilling engineering**, v. 7, n. 01, p. 32-38, 1992.

GUIMARÃES, I. B.; ROSSI, L. F. dos S. Estudo dos constituintes dos fluidos de perfuração: proposta de uma formulação otimizada e ambientalmente correta. **PDPETRO**, Campinas, 2007.

GUPTA, Arvind. **Methane hydrate dissociation measurements and modeling: The role of heat transfer and reaction kinetics**. 2007. Tese (Doutorado). Colorado School of Mines, 2007.

HALE, A. H.; DEWAN, A. K. R. Inhibition of Gas Hydrates in Deepwater Drilling. **Society of Petroleum Engineers**, v. 5, p. 109-115, 1990. doi:10.2118/18638-PA

HALLIDAY, W.S.; SCHWERTNER, D. **Olefin isomers as lubricants, rate of penetration enhancers, and spotting fluid additives for water-based drilling fluids**. US Patent 5 605 879, assigned to Baker Hughes Inc., 25 February 1997.

HALLIDAY, W.; CLAPPER, D. K.; SMALLING, M. New gas hydrate inhibitors for deepwater drilling fluids. In: **IADC/SPE drilling conference**. OnePetro, 1998.

HAMID, S. Engineering Analysis of Coiled Tubing Failure in a Gas Well with Hydrate Plugging. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. OnePetro, 2013.

HAMMERSCHMIDT, E. G. Gas hydrate formations, a further study on their prevention and elimination from natural gas pipe lines. **Gas**, v. 15, n. 5, p. 30-34, 1939.

HE, Y.; LONG, Z.; LU, J.; SHI, L.; Yan, W.; LIANG, D. Investigation on methane hydrate formation in water-based drilling fluid. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 6, p. 5264-5270, 2021.

Health and Safety Executive. Gas Hydrates in Drilling Operations. Londres: Infochem Computer Services LTD; 1997. (Offshore Technology Report – OTO 97 015).

HEIDARYAN, Ehsan. **Kinetic study on gas hydrate formation and dissociation**. 2020. 171p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

HU, Y.; MAKOGON, T. Y.; KARANJKAR, P.; LEE, K. H.; LEE, B. R.; SUM, A. K. Gas hydrates phase equilibria and formation from high concentration NaCl brines up to 200 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 6, p. 1910-1918, 2017a.

HU, Y.; LEE, B. R.; SUM, A. K. Phase equilibrium data of methane hydrates in mixed brine solutions. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 46, p. 750-755, 2017b.

HU, Y.; SA, J. H.; LEE, B. R.; SUM, A. K. Universal correlation for gas hydrates suppression temperature of inhibited systems: III. salts and organic inhibitors. **AIChE Journal**, v. 64, n. 11, p. 4097-4109, 2018.

IBAMA. Instrução Normativa n. 01/2018/CGPEG/DILIC/IBAMA. Define diretrizes que regulamentam as condições ambientais de uso e descarte de fluidos, cascalho e pastas de cimento nas atividades de perfuração marítima de poços e produção de petróleo e gás, estabelece o Projeto de Monitoramento de Fluidos e Cascalho, e dá outras providências. 2018.

Infochem/KBC Advanced Technologies Ltd. **User Guide for Models and Physical Properties**, v. 4.4, 2014.

Infochem/KBC Advanced Technologies Ltd. **User Guide for Multiflash for Windows**, v. 6.1, 2015.

JAGER, M. D.; SLOAN, E. D. The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, n. 1-2, p. 89-99, 2001.

JAGER, M. D.; PETERS, C. J.; SLOAN, E. D. Experimental determination of methane hydrate stability in methanol and electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 193, n. 1-2, p. 17-28, 2002.

JONES, R.D.; SHERMAN, J.: Controlling Hydrates in Deep Water. **Offshore**, p. 27-29, 1986.

KAKITANI, C.; KARP, J. R.; MARQUES, D. C.; ROSSI, L. F. S.; MORALES, R. E. M. Hydrate phase equilibrium using water-based drilling fluid. **Anais do 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering**, Curitiba, PR, Brasil. 3-8 de dezembro, 2017.

KAKITANI, C.; MARQUES, D. C.; NETO, M. A. M.; TEIXEIRA, A.; VALIM, L. S.; MORALES, R. E.; SUM, A. K. Dynamics of Hydrate Behavior in Shut-In and Restart Condition in Two and Three Phase System. In: **Offshore Technology Conference**. OnePetro, 2020.

KIM, N. R.; RIBEIRO, P. R.; BONET, E. J. Study of Hydrates in Drilling Operations: A Review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 1, n. 2, p. 116-122, 2007.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jurgen; VAN GERPEN, Jon. **The Biodiesel Handbook**. AOCS Press, 2005.

KOBORI, T.; MUROMACHI, S.; YAMASAKI, T.; TAKEYA, S.; YAMAMOTO, Y.; ALAVI, S.; OHMURA, R. Phase behavior and structural characterization of ionic clathrate hydrate formed with tetra-n-butylphosphonium hydroxide: discovery of primitive crystal structure. **Crystal growth & design**, v. 15, n. 8, p. 3862-3867, 2015.

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**, v. 2, p. 237-257, 2011.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories**. John Wiley & Sons, 2009.

KOTKOSKIE, T. S.; AL-UBALDI, B.; WILDEMAN, T. R.; SLOAN JR, E. D. Inhibition of gas hydrates in water-based drilling muds. **SPE drilling engineering**, v. 7, n. 02, p. 130-136, 1992.

LACHANCE, J. W.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A. Effect of hydrate formation/dissociation on emulsion stability using DSC and visual techniques. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 15, p. 3942-3947, 2008.

LAFOND, P. G.; OLCOTT, K. A.; SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; SUM, A. K. Measurements of methane hydrate equilibrium in systems inhibited with NaCl and methanol. **The journal of chemical thermodynamics**, v. 48, p. 1-6, 2012.

LAGE, A. C. V. M.; SILVA, P. R. C.; GONÇALVES, C. J. C.; BORGES, F. A. T.; MANSANO, R. B.; IMANISHI, R. M.; MARTINS, F. S. B. Gas-Influx Events in a Deep Water Exploratory Well: A Field Case History. In: **IADC/SPE Drilling Conference**. OnePetro, 2002.

LAI, D. T.; DZIALOWSKI, A. K. Investigation of natural gas hydrates in various drilling fluids. In: **SPE/IADC Drilling Conference**. OnePetro, 1989.

LAL, Bhajan; NASHED, Omar. **Chemical additives for gas hydrates**. Springer Nature, 2019.

LEE, J. W.; KANG, S. P. Formation behaviours of mixed gas hydrates including olefin compounds. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 1921-1926, 2013.

LV, X.; LU, D.; LIU, Y.; ZHOU, S.; ZUO, J.; JIN, H.; SHI, B.; LI, E. Study on methane hydrate formation in gas–water systems with a new compound promoter. **RSC advances**, v. 9, n. 57, p. 33506-33518, 2019.

MA, Q. L.; CHEN, G. J.; MA, C. F.; ZHANG, L. W. Study of vapor–hydrate two-phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, v. 265, n. 1-2, p. 84-93, 2008.

MAEKAWA, T. Equilibrium conditions for carbon dioxide hydrates in the presence of aqueous solutions of alcohols, glycols, and glycerol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 3, p. 1280-1284, 2010.

MALGARESI, G. V. C.; VAZ JR, A. S. L.; CORREA, C. C.; CRUZ, G. F.; LOMBA, R. F. T.; WALDMANN, A. A new crude-glycerin-based drilling fluid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 160, p. 401-411, 2018.

MALI, G. A.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Investigation into the effect of subcooling on the kinetics of hydrate formation. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 117, p. 91-96, 2018.

MARBUN, B. T. H.; ARISTYA, R. CORINA, A. N.; HUTAPEA, P. A. Innovation of purified glycerol palm oil in drilling fluid system. **American Journal of Oil and Chemical Technologies**, v. 1, n. 10, p. 39-53, 2013.

MARQUES, João Bosco Dias *et al.* **ANÁLISE DE TESTES DE POÇOS**. Apostila Petrobras, [201-]. Disponível em: <https://www.academia.edu/33648544/apostila_testes_de_po%C3%A7os_petrobras>. Acesso em: 10 de dez. de 2021.

MARQUES, Daniela Carolina. **Estudo das propriedades termodinâmicas de misturas de metano em olefina linear**. 2016. 102p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

MCLAURIN, G.; SHIN, K.; ALAVI, S.; RIPMEESTER, J. A. Antifreezes act as catalysts for methane hydrate formation from ice. **Angewandte Chemie**, v. 126, n. 39, p. 10597-10601, 2014.

MENEZES, D. É. S. de; PESSÔA FILHO, P. A.; FUENTES, M. D. R. Use of 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as methane hydrate inhibitors at high pressure conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 212, p. 115323, 2020.

MENEZES, Davi Éber Sanches de. **Thermodynamic study on gas hydrates: experimental determination of equilibrium data by high-pressure microcalorimetry and modeling up to 100 MPa**. 2020. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

MIYAMOTO, T.; KOYAMA, R.; KUROKAWA, N.; HOTTA, A.; ALAVI, S.; OHMURA, R. Thermophysical property measurements of tetrabutylphosphonium oxalate (TBPOx) ionic semiclathrate hydrate as a media for the thermal energy storage system. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 547, 2020.

MOHAMMADI, A. H.; KRAOUTI, I.; RICHON, D. Experimental data and predictions of dissociation conditions for methane, ethane, propane, and carbon dioxide simple hydrates in the presence of glycerol aqueous solutions. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 47, n. 21, p. 8492-8495, 2008a.

MOHAMMADI, A. H.; AFZAL, W.; RICHON, D. Gas hydrates of methane, ethane, propane, and carbon dioxide in the presence of single NaCl, KCl, and CaCl₂ aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 12, p. 1693-1697, 2008b.

MOHAMMADI, A. H.; TOHIDI, B. A novel predictive technique for estimating the hydrate inhibition effects of single and mixed thermodynamic inhibitors. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 83, n. 6, p. 951-961, 2005.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

MUELLER, H.; HEROLD, C. P.; BONGARDT, F.; HERZOG, N.; von TAPAVIEZA, S. **Lubricants for Drilling Fluids**. US 2004/6806235 B1, United States. 2004.

NG, H. J.; ROBINSON, D. B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 21, n. 1-2, p. 145-155, 1985.

NG, H. J.; ROBINSON, D. B. New developments in the measurement and prediction of hydrate formation for processing needs. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 715, n. 1, p. 450-462, 1994.

NING, F.; ZHANG, L.; TU, Y.; JIANG, G.; SHI, M. Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, p. 234-240, 2010.

NIST (National Institute of Standards and Technology). **Standard Reference Database Number 69**. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acessado em: 15/07/2022.

NOMANBHAY, S.; HUSSEIN, R.; ONG, M. Y. Sustainability of biodiesel production in Malaysia by production of bio-oil from crude glycerol using microwave pyrolysis: a review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 135-157, 2018.

NOTZ, P. K.; BUMGARDNER, S. B.; SCHANEMAN, B. D.; TODD, J. L. Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems. **Offshore Technology Conference**, 30913, Houston, Texas, USA, 1-4 May, 1996.

OECD/FAO (2021), OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030, OECD Publishing, Paris, <https://doi.org/10.1787/19428846-en>

OLIVEIRA, M. C. K.; GONÇALVES, M. A. L.; MARQUES, L. C. C. **Fundamentos de Garantia de Escoamento**. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2018. 328p.

ØSTERGAARD, K. K.; MASOUDI, R.; TOHIDI, B.; DANESH, A.; TODD, A. C. A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 48, n. 1-2, p. 70-80, 2005.

ØSTERGAARD, K. K.; TOHIDI, B.; DANESH, A.; TODD, A. C. Gas hydrates and offshore drilling: predicting the hydrate free zone. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 912, n. 1, p. 411-419, 2000.

OUAR, H. CHA, S.B.; WILDEMAN, T.R.; SLOAN, E. D. The formation of natural gas hydrates in water-based drilling fluids. **Chemical Engineering Research and Design;(United Kingdom)**, v. 70, n. A1, 1992.

PEAVY, M. A.; CAYIAS, J. L. Hydrate formation/inhibition during deepwater subsea completion operations. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. New Orleans, Louisiana, USA, 1994.

POLICARPO, Nara Angélica. Difusividade de metano e dióxido de carbono em n-parafina. 2014. 239p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

POMERLEAU, D.G. **Glycerol Based Drilling Fluids**. US 2009/0143254 A1, United States. 2009.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 27, p. 475-493, 2013.

REAMER, H. H.; SELLECK, F. T.; SAGE, B. H. Some properties of mixed paraffinic and olefinic hydrates. **Journal of Petroleum Technology**, v. 4, n. 08, p. 197-202, 1952.

REYNA, E. M.; STEWART, S. R. Case history of the removal of a hydrate plug formed during deep water well testing. In: **SPE/IADC drilling conference**. OnePetro, 2001.

ROBBERSTAD, Carina. **An evaluation of emerging technologies in kinetic inhibitors incorporating various amphiphilic molecules to reveal interactions and possible synergies in those, intended for use in an aqueous base drilling fluid**. 2012. Dissertação (Mestrado). Norwegian University of Life Sciences, Ås, 2012.

RYE-HOLMBOE, M.; YOUSIF, M. H. **Novel prediction methods for drilling fluids**: final report. Houston: IIT Research Institute, Westport Technology Center International, 1996. (WTCI-96-133).

SANTOS, O. L. A. Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas. **Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás**, Domingos Martins - ES, 29/08 a 31/08 de 2006.

SANTOS, O. L. A. **Segurança de poço na perfuração**. Editora Blucher, 2013.

SHIN, K.; UDACHIN, K. A.; MOUDRAKOVSKI, I. L.; LEEK, D. M.; ALAVI, S.; RATCLIFFE, C. I. Methanol incorporation in clathrate hydrates and the implications for oil and gas pipeline flow assurance and icy planetary bodies. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 21, p. 8437-8442, 2013.

SIAŽIK, J.; MALCHO, M.; LENHARD, R. Proposal of experimental device for the continuous accumulation of primary energy in natural gas hydrates. In: **EPJ Web of Conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 02106.

SILVA, L. A.; CARVALHO, L. S.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Solubilidade e reatividade de gases. **Química nova**, v. 40, p. 824-832, 2017.

SILVA, W. P.; SILVA, C. M. D. P. S. LAB Fit Curve Fitting Software (Nonlinear Regression and Treatment of Data Program) V 7.2.50c (1999-2023), online. Disponível em: <www.labfit.net>. Acessado em: 15/05/2023.

SLOAN JR, E. Dendy; KOH, Carolyn A. **Clathrate hydrates of natural gases**. CRC press, 2007.

SMITH, C.; BARIFCANI, A.; PACK, D. Gas hydrate formation and dissociation numerical modelling with nitrogen and carbon dioxide. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 27, p. 1118-1128, 2015.

SOARES, V. L. P., LACHTER, E. R., RODRIGUES JR., J. A., BATISTA, L. N., NASCIMENTO, R. S. V. New Applications for Soybean Biodiesel Glycerol. In: TZI-BUN NG (Ed.). **Soybean: Applications and Technology**. IntechOpen, p. 151-172. 2011.

STRAUME, E. O.; MERINO-GARCIA, D.; MORALES, R. E. M.; SUM, A. K. Study of gas hydrate formation and deposition mechanisms in hydrocarbon systems. **Proceedings of the 16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering**, Vitória, Brasil, 2016.

THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A.; CORREIA, C.; VEROTTO FILHO, C.; XAVIER, J.; MACHADO, J. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. ed. Interciência, Rio de Janeiro, Petrobrás, 2001.

Van der WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. Clathrate solutions. **Advances in chemical physics**, p. 1-57, 1959.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. Ed.1, Blucher, 2008.

VISSER, S.; LEE, B.; HALL, J.; KRIEGER, D. Bioremediation Study of olefins, mineral oils, iso-paraffin fluids and diesel oils used for land-based drilling. In: **SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**. OnePetro, 2002.

VISSER, S.; LEE, B.; FLEECE, T.; SPARKES, D. Degradation and Ecotoxicity of C14 Linear Alpha Olefin Drill Cuttings in the Laboratory and the Field. In: **SPE International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production**. OnePetro, 2004.

WANG, Z. Y.; SUN, B. J.; CHENG, H. Q.; GAO, Y. H. Prediction of gas hydrate formation region in the wellbore of deepwater drilling. **Petroleum Exploration and Development**, v. 35, n. 6, p. 731-735, 2008.

WANG, Z.; SUN, B. Annular multiphase flow behavior during deep water drilling and the effect of hydrate phase transition. **Petroleum Science**, v. 6, n. 1, p. 57-63, 2009.

WOOLEY, G. R.; GIUSSANI, A. P.; VAN SCHAAYK, F. Hydrate formation from gas kick in deep water offshore well. In: **International offshore mechanics and arctic engineering. Symposium. 5**. 1986. p. 35-44.

WU, H. J.; ENGLEZOS, P. Inhibiting effect of triethylene glycol and glycerol on gas hydrate formation conditions. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1811-1813, 2006.

YAWS, Carl L. **Chemical properties handbook**. McGraw-Hill Education, 1999.

YOUSIF, M. H.; DUNAYEVSKY, V. A.; HALE, A. H. Hydrate plug remediation: options and applications for deep water drilling operations. In: **SPE/IADC drilling conference**. OnePetro, 1997.

YOUSIF, M. H.; YOUNG, D. B. A simple correlation to predict the hydrate point suppression in drilling fluids. In: **SPE/IADC Drilling Conference**. OnePetro, 1993.

ZAMORA, M.; BROUSSARD, P. N.; STEPHENS, M. P. The top 10 mud-related concerns in deepwater drilling operations. In: **SPE International Petroleum Conference and Exhibition in Mexico**. OnePetro, 2000.

ZHANG, L.; ZHANG, C.; HUANG, H.; QI, D.; ZHANG, Y.; REN, S.; WU, Z.; FANG, M. Gas hydrate risks and prevention for deep water drilling and completion: A case study of well

QDN-X in Qiongdongnan Basin, South China Sea. **Petroleum Exploration and Development**, v. 41, n. 6, p. 824-832, 2014.

ZHANG, X.; PEDROSA, N.; SZCZEPANSKI, R. Modelling Salts Effect on Hydrate Inhibition with CPA-Electrolyte and Pseudo-Salt Approach with Excess Gibbs Energy Mixing Rules. In: **2017 Spring Meeting and 13th Global Congress on Process Safety**. AIChE, 2017.

ZHANG, Xiaohong; PEDROSA, Nuno; SZCZEPANSKI, Richard. White paper: “Gas hydrates modelling with CPA – Hydrate theories and model validation”, KBC Advanced Technologies Ltd. Publicação eletrônica, 2016.

ZHAO, X.; QIU, Z.; HUANG, W. Characterization of kinetics of hydrate formation in the presence of kinetic hydrate inhibitors during deepwater drilling. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 270-278, 2015.

ZHENG, R.; FAN, Z.; LI, X.; NEGAHBAN, S. Phase behavior of high-pressure CH₄-CO₂ hydrates in NaCl solutions. **Fuel**, v. 280, p. 118549, 2020.

APÊNDICE A – Evidências de campo acerca de formação de hidratos durante teste de formação de poços de hidrocarbonetos

Este apêndice é dedicado para fornecer ao leitor, com mais detalhes, os casos de evidências de campo acerca de formação de hidratos durante teste de formação de poços de hidrocarbonetos (Seção 2.4).

- **Peavy and Cayias (1994)**

Foram exibidos os estágios de projeto para três completações de poços de gás em lâminas d'água de até 640 m no Golfo do México. A temperatura no fundo do mar variava entre 7°C e 13°C. Mesmo com este projeto sendo implementado, houve falha na bomba de injeção de inibidores de um dos poços, causando formação de hidratos na cabeça do poço, requerendo 13 dias de tempo não produtivo para remoção.

O projeto funcionou bem nos outros dois poços, sem presença de hidratos. Três inibidores orgânicos foram testados: metanol (mas com uso limitado por conta da sua inflamabilidade); MEG, que não causou problemas de precipitado com as salmouras utilizadas como fluido de completação (brometo de cálcio e cloreto de cálcio); e isopropanol, usado em todos os estágios de acidificação. Estes inibidores foram injetados acima da Árvore de Natal Molhada (ANM) de teste (*Sub-sea Test Tree - SSTT*), em uma vazão de 4 gal/min.

Os autores também indicam alguns passos a serem considerados em projetos de completação de poços para inibição de hidratos:

- a) Conhecimento da pressão de operação próxima à cabeça do poço e histórico de temperatura dos fluidos produzidos, utilizando um programa que simule a temperatura transiente do poço;
- b) Cálculo das condições de equilíbrio de hidratos, sabendo a composição do gás e a taxa de produção de água, utilizando um *software* de comportamento de fases;
- c) Escolha do tipo de inibidor a ser utilizado e quantidade requerida;
- d) Seleção da bomba para injeção dos inibidores, profundidade e diâmetro das linhas. Duas linhas geralmente são utilizadas, uma instalada na ANM e a outra abaixo do solo marinho para mitigar a possibilidade de formação do hidrato abaixo da cabeça do poço;

- e) Tipo de material das linhas (suficiente para lidar com as pressões internas e de colapso), válvulas e acessórios (com selos elastoméricos compatíveis com o tipo de inibidor a ser utilizado);
- f) Isolamento térmico na coluna de produção, reduzindo as perdas de calor para o ambiente, próximo e acima do fundo do mar;
- g) Precipitação salina, visto que a presença de álcoois, como metanol ou MEG, geralmente diminuem a solubilidade da maioria dos sais inorgânicos em água, e estes sais podem estar presentes na água de formação ou nos fluidos de completação.

- **Davalath e Barker (1995)**

Um bloqueio por hidratos formado dentro de uma coluna de teste de formação foi reportado em um poço a 181 m de LDA, localizado em área *offshore* da América do Sul, com 7°C de temperatura no fundo do mar. A causa principal deste problema foi a falta de inibidores durante o teste, visto que houve produção durante 15h e corte de água de 6%.

Durante uma tentativa de retirada de transdutores de pressão com o auxílio da unidade de arame (*wireline*), houve bloqueio devido à formação do cristal. Na tentativa de puxar o *wireline*, o cabo se partiu. Foi montada uma coluna para pescaria, com o objetivo de recuperar as ferramentas e ela também ficou presa devido a outros hidratos formados acima do BOP submarino.

As seguintes ações foram tomadas para lidar com estes problemas:

- ✓ Tentativa de dissociação do hidrato, por vários dias, através da circulação de água do mar aquecida. Porém, a perda de calor ocorrida no *riser* era extrema e não permitiu a dissociação;
- ✓ Aumento da pressão para 7000 psi para quebrar o hidrato e empurrá-lo para o fundo do poço. Entretanto, aumento de pressão em hidratos faz com que eles fiquem mais estáveis, o que também não funcionou;
- ✓ Utilização de CT por dentro da coluna e circulação de MEG a 79 °C, dissociando o hidrato.

Após estes eventos, as operações de teste de produção continuaram, porém, 13 dias foram perdidos devido ao problema.

- **Reyna e Stewart (2001)**

Neste trabalho, os autores relatam a formação de um plugue de hidrato dentro de uma coluna de teste de formação durante um teste de poço localizado na Margem Atlântica do Reino Unido, Oeste das Ilhas Shetlands, em setembro de 1998. Este poço estava localizado em uma lâmina d'água de 2750 ft (838,2 m).

O início da formação do hidrato ocorreu durante o período de limpeza do teste de formação e a solidificação aconteceu durante o período de pressão inicial de *build up* do teste. Este hidrato se formou dentro da coluna, na região do *riser*, acima do solo marinho e da ANM, interrompendo a comunicação do poço abaixo desta.

Foram identificadas as principais causas para formação do hidrato:

- ✓ Produção de água no teste de formação acima do esperado e diminuição da sua salinidade durante o período de fluxo;
- ✓ A temperatura do solo marinho era de 31,6 °F (-0,22 °C) e a vazão de produção era baixa, fazendo com que a temperatura do fluido ficasse abaixo do intervalo esperado de 56 °F – 65 °F (13,33 °C - 18,33 °C). A maior temperatura registrada do fluido passando pela ANM foi de 46 °F (7,78 °C);
- ✓ Não foram utilizados inibidores químicos de hidratos suficientes. Era esperada uma pressão de 600 – 1000 psi (em condições estáticas) e temperatura de 56 °F – 65 °F. A taxa de injeção utilizada foi de 1,5 L/min de metanol, porém para inibição da formação dos hidratos, de acordo com as condições operacionais reais, era necessário 5 vezes mais que isso.

Para remoção do hidrato da coluna foi utilizado um CT, circulando um fluido que continha 25% glicol e 75% salmoura (%vol.). Este fluido foi aquecido por meio de um aquecedor a vapor para temperaturas que variaram entre 100°F - 126°F no seu retorno para a superfície. Também foi mantido 1000 psi de contrapressão (*backpressure*) na superfície para evitar danos a equipamentos à medida que o hidrato se dissocia e libera pequenos pedaços.

O topo do hidrato foi localizado a 1770 ft e sua lavagem, por jateamento, se deu até 2211 ft. Nesta profundidade, foi necessário trocar o BHA (*Bottom Hole Assembly*) de jateamento por um de trituração, visto que esta era a seção mais consolidada do hidrato. A base do hidrato estava localizada em 2705 ft. Após estas operações de remoção da obstrução ocasionada por conta da formação do hidrato, foi possível prosseguir com o teste de formação.

- **Barros Filho et al. (2004)**

O problema relatado pelos autores ocorreu durante a avaliação de formação de um poço na bacia *offshore* Sergipe-Alagoas em LDA de 1164 m. Após o fim do teste de formação, o cabo elétrico de perfilagem ficou preso próximo a ANM, quando estava sendo retirado do poço, devido ao hidrato. Descobriu-se que circulação reversa não podia ser realizada e a retirada da coluna de teste de formação não poderia ser realizada em condições operacionais seguras.

As ações implementadas para remoção do hidrato foram:

- ✓ Alívio da pressão hidrostática acima do plugue para retirá-lo das condições de pressão e temperatura dentro do envelope de equilíbrio de hidratos. O fluido foi trocado por nitrogênio;
- ✓ Tensionamento do cabo de perfilagem e circulação de n-parafina com CT, jateando o plugue;
- ✓ Circulação de fluido de perfuração através da *booster line* acima do BOP, e injeção de metanol e butilglicol através da linha de injeção química.

• **Freitas *et al.* (2005)**

O caso relatado pelos autores ocorreu durante um teste de formação de um poço exploratório a 1402 m de lâmina d'água no Campo de Golfinho, Oeste do Espírito Santo, Brasil, em julho de 2004. Iriam ser realizados dois testes de formação neste poço, em dois intervalos diferentes e um teste de injetividade. O primeiro teste de formação e o teste de injetividade ocorreram sem nenhum problema.

Já no segundo teste de formação, foi notado que havia produção de mais água que o esperado e a limpeza não estava sendo efetiva, mesmo com injeção de etanol a uma vazão de 220 L/h. Após 11 horas de pré-fluxo, notou-se que a pressão estava estabilizando e a vazão dos fluidos que estavam sendo produzidos estava reduzindo, indicando formação de hidrato.

Para aumentar a taxa de vazão de injeção de etanol, pois a ANM limitava a injeção a 300 L/h, decidiu-se descer uma CT no poço. A CT foi posicionada a 1360 m, encontrando resistência entre 1087 m e 1294 m, e a taxa total de injeção de etanol chegou a 650 L/h. Esta circulação ocorreu durante algumas horas, sem sinal de formação de hidrato, porém o fluxo precisou ser interrompido por causa de um vazamento no CT próximo ao injetor.

Foram necessárias 29 h para reparo e o CT foi reposicionado para 1742 m, retomando o fluxo de etanol. Decorridos 50 min, a pressão começou a cair e decidiu-se retirar o CT de dentro do poço. A coluna ficou presa quando alcançou 1607 m, devido a formação de hidrato entre o anular da coluna de teste e o CT.

A primeira estratégia para combater esta formação de hidrato foi baseada em métodos térmicos. Foi utilizado um *software* de simulação de hidratos e para a pressão operacional de 130 bar (1885,5 psi), a temperatura de dissociação do hidrato era de 20 °C.

As seguintes ações foram tomadas:

- ✓ Injeção de um fluido aquecido (50 °C) a uma pressão de 2300 psi na superfície a uma vazão de 0,4 bbl/min durante dois dias e aplicação de 30.000 lb de *overpull*, sem sucesso;
- ✓ Aumento da temperatura de 50 °C para 70 °C e circulação durante três dias, sem resultado positivo;
- ✓ Uso de fluidos reagentes: NaNO₂ (nitrito de sódio) e NH₄Cl (cloreto de amônio), para tentar aumentar a temperatura para 140 °C em duas tentativas de 30 min cada, sem sucesso;
- ✓ Despressurização do anular, utilizando um cortador químico para cortar o CT a 50 m acima do topo do hidrato, aproximadamente. Depois foi injetado nitrogênio para remover totalmente o fluido de completação. Após, aproximadamente, 19 h de despressurização, o hidrato começou a dissociar.

• **Arrieta *et al.* (2011)**

Para confirmar o potencial de produtividade de um poço exploratório de gás em águas ultraprofundas no México (1725 m de LDA) e temperatura do solo marinho de 4,2 °C, aproximadamente, foi realizada operação de teste de poço.

Uma coluna de teste de formação foi montada com *packer* e com canhoneio convencional com coluna (TCP – *Tubing Conveyed Perforating*). Após este conjunto ser descido no poço e fixação do *packer*, um CT de injeção também foi montado.

O poço foi canhoneado sem nenhum problema e o CT foi descido no poço para colocar o poço em surgência através de injeção de nitrogênio. Após algum tempo, diesel também foi bombeado através da coluna, como um colchão. Ao tentar retirar o CT do poço, ele estava preso devido a um massivo plugue de hidrato acima do solo marinho, no anular entre a coluna de teste e o CT.

As principais razões que levaram à formação do hidrato foram:

- ✓ Uso de uma mistura de diesel e salmoura como colchão antes do canhoneio, que aumentaram a pressão hidrostática;

- ✓ Segregação/acumulação de líquido durante o período de limpeza, devido à vazão restrita;
- ✓ Produção de água maior do que a antecipada durante o período de limpeza, fizeram com que a injeção de glicol fosse insuficiente para a inibição do hidrato;
- ✓ A área do anular restrita para vazão de fluido devido ao uso do CT e aumento da pressão hidrostática.

As ações empregadas para remover a obstrução e as consequências foram:

- ✓ Tensão aplicada no topo do CT de 32.000 lbf e 7360 psi: não funcionou;
- ✓ Amortecimento do poço pressurizando o espaço anular para 4100 psi para abrir a válvula do disco de ruptura (que ativava em 4000 psi): esta válvula não pode ser mais fechada;
- ✓ Injeção de 77 bbl de salmoura (1,27 g/cm³) com 10% de glicol a 110°F através do CT: o hidrato dissociou parcialmente próximo da parede da coluna;
- ✓ Injeção de salmoura aquecida com 10% de glicol a 2000 e 6500 psi: inefetivo;
- ✓ Canhoneios no CT com explosivos para definir o topo do hidrato através de circulação reversa: o topo do hidrato foi encontrado abaixo de 750 m;
- ✓ Deslocamento de 15 bbl de glicol: tentativa malsucedida;
- ✓ Circulação de nitrogênio para aliviar a pressão hidrostática acima do topo do hidrato: após 4h, o hidrato começou a dissociação e o gás a ser queimado no *flare*;
- ✓ Aplicação de tensão estável no CT de 35.000 lbf;
- ✓ Processos de injeção de nitrogênio através de circulação reversa e aplicação de tensão: depois de 11 dias houve um movimento parcial do tubo;
- ✓ O CT foi canhoneado a 875 m: mais hidrato dissociado e queimado;
- ✓ Canhoneio do CT a 1780 m, abaixo do plugue: gás trapeado encontrado e injetado na formação por *bullhead*;
- ✓ Pressão aplicada no anular de 1400 psi: gerou uma força com sentido para cima no CT que ajudou na sua liberação com arrasto de 6000 lbf.

Após estas operações o CT inteiro foi recuperado, o fluido do poço foi trocado por um fluido sintético e a coluna de teste de formação também pôde ser recuperada.

- **Assis et al. (2013)**

Neste caso, que ocorreu na Bacia de Campos a 2788 m de LDA, durante o teste de formação do poço, a pressão na cabeça e a vazão caíram rapidamente, indicando bloqueio por

hidratos. O plugue se formou na região do *riser*, entre a superfície e a cabeça do poço e tinha 83 m de comprimento.

Para resolver este problema, a companhia que estava prestando serviço de CT propôs ao operador a utilização de um jato rotativo de alta pressão (HPRN – *High Pressure Rotating Nozzle*) junto com o CT e uma mistura de um fluido base óleo, combinado com um inibidor de hidratos.

As principais vantagens da aplicação do HPRN foram a possibilidade de limpeza do poço inteiro (360°), controle de jateamento e da taxa de penetração, e sem aplicação de metais que pudessem provocar ações de incisão ou esmerilhamento, resultando em dano mínimo às instalações de completação.

O equipamento foi descido no poço utilizando uma composição de MEG/fluido base óleo (25/75, % vol.). O topo do hidrato foi localizado a 1715 m e, com uma taxa de penetração média de 68,5 ft/h, foi possível remover o hidrato em 4 h, a uma taxa de bombeio de 0,8 a 0,9 bbl/min (sua base estava localizada a 1798 m). O tempo total de intervenção foi de 86 h, incluindo montagem, operação e desmontagem.

- **Hamid (2013)**

Este caso ocorreu em Alberta (Canadá) durante a realização de uma operação de intervenção utilizado CT em um poço produtor com alto corte de água. Ele era desviado em formato de “S”, completado com um revestimento de 5½” e com sapata a 3440 m.

Após o canhoneio de dois intervalos, isolados por um *bridge plug* (BP) recuperável, localizado a 3000 m, foi feita uma operação de intervenção para retirar o BP isolando os intervalos canhoneados e unir a produção destes.

Quando o CT foi colocado no poço, uma primeira obstrução foi encontrada a 358 m e dissolvida com metanol bombeado por 60 m. O topo do BP foi alcançado a 3000 m, iniciando-se sua retirada. Próximo à superfície, o CT ficou preso várias vezes, tendo que ser puxado e afrouxado durante 90 min para sua liberação.

Por conta disto, diversos componentes ficaram defeituosos: o *overshot* quebrou, o CT teve uma deformação permanente helicoidal, parte das conexões ficaram tortas e romperam. Análises posteriores realizadas definiram que o puxão excessivo ativou o conjunto de *jar*, gerando uma força no sentido para cima, em combinação com o hidrato fazendo forças compressivas, gerando esforços aproximadamente três vezes maiores que o limite de flambagem catastrófica, que causou os defeitos no tubo.

APÊNDICE B – Equilíbrio de hidratos simulado com as EDEs CPA e RKSA

Este apêndice é dedicado para os resultados numéricos simulados, para os casos de comparação apresentados no Capítulo 3, para os modelos CPA/CPA-eletrólitos e o RKSA-Infochem. Além disso, também são calculados os erros relativos para cada pressão de equilíbrio simulada, em relação à pressão experimental e o erro relativo médio de cada modelo.

Tabela B.1: Dados experimentais de hidratos de metano de Adisasmito *et al.* (1991) e resultados simulados, para água pura.

Água + Metano					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) - CPA	Erro Relativo (%)	P (MPa) - RKSA	Erro Relativo (%)
273,4	2,68	2,727	1,72	2,728	1,76
274,6	3,05	3,063	0,42	3,063	0,42
276,7	3,72	3,758	1,01	3,758	1,01
278,3	4,39	4,400	0,23	4,401	0,25
279,6	5,02	5,010	0,20	5,011	0,18
280,9	5,77	5,716	0,94	5,717	0,93
282,3	6,65	6,603	0,71	6,605	0,68
283,6	7,59	7,571	0,25	7,574	0,21
284,7	8,55	8,521	0,34	8,524	0,31
285,7	9,17	9,509	3,57	9,513	3,61
286,4	10,57	10,282	2,80	10,288	2,74
			Média do ER (%)		
			1,11	Média do ER (%)	
				1,10	

Tabela B.2: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Adisasmito *et al.* (1991) e resultados simulados, para água pura.

Água + Dióxido de Carbono					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) - CPA	Erro Relativo (%)	P (MPa) - RKSA	Erro Relativo (%)
274,3	1,42	1,407	0,92	1,403	1,21
275,5	1,63	1,613	1,05	1,608	1,37
276,8	1,90	1,876	1,28	1,869	1,66
277,6	2,11	2,064	2,23	2,054	2,73
279,1	2,55	2,480	2,82	2,465	3,45
280,6	3,12	3,011	3,62	2,987	4,45
281,5	3,51	3,407	3,02	3,374	4,03
282,1	3,81	3,716	2,53	3,674	3,70
282,9	4,37	4,204	3,95	4,144	5,45
			Média do ER (%)		
			2,38	Média do ER (%)	
				3,12	

Tabela B.3: Dados experimentais de hidratos de metano e dióxido de carbono de Adisasmito *et al.* (1991) e resultados simulados, para água pura.

Água + Metano + Dióxido de Carbono						
% CO ₂	T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) - CPA	Erro Relativo (%)	P (MPa) - RKSA	Erro Relativo (%)
10%	273,7	2,52	2,487	1,33	2,486	1,37
9%	275,8	3,10	3,100	0,00	3,099	0,03

8%	277,8	3,83	3,832	0,05	3,832	0,05
8%	280,2	4,91	4,903	0,14	4,903	0,14
8%	283,2	6,80	6,750	0,74	6,751	0,73
8%	285,1	8,40	8,343	0,68	8,345	0,66
9%	287,2	10,76	10,602	1,49	10,604	1,47
14%	274,6	2,59	2,606	0,61	2,605	0,58
13%	276,9	3,24	3,323	2,50	3,322	2,47
13%	279,1	4,18	4,169	0,26	4,168	0,29
13%	281,6	5,38	5,436	1,03	5,435	1,01
13%	284,0	7,17	7,091	1,11	7,090	1,13
12%	286,1	9,24	9,116	1,36	9,116	1,36
13%	287,4	10,95	10,619	3,12	10,620	3,11
25%	273,8	2,12	2,159	1,81	2,157	1,72
22%	279,4	3,96	3,979	0,48	3,976	0,40
22%	283,4	6,23	6,208	0,35	6,203	0,44
21%	285,2	7,75	7,736	0,18	7,731	0,25
25%	287,6	10,44	10,317	1,19	10,305	1,31
44%	273,7	1,81	1,828	0,98	1,825	0,82
42%	276,9	2,63	2,610	0,77	2,606	0,92
40%	280,7	4,03	4,039	0,22	4,031	0,02
39%	283,1	5,43	5,400	0,56	5,387	0,80
39%	285,1	6,94	6,962	0,32	6,942	0,03
39%	287,4	9,78	9,611	1,76	9,578	2,11
50%	275,6	1,99	2,146	7,27	2,143	7,14
47%	278,5	2,98	3,010	1,00	3,005	0,83
40%	280,9	4,14	4,133	0,17	4,125	0,36
41%	281,8	4,47	4,565	2,08	4,555	1,87
44%	285,1	6,84	6,818	0,32	6,793	0,69
45%	287,4	9,59	9,501	0,94	9,457	1,41
73%	274,6	1,66	1,670	0,60	1,667	0,42
70%	276,4	2,08	2,075	0,24	2,070	0,48
68%	278,2	2,58	2,576	0,16	2,568	0,47
68%	280,2	3,28	3,264	0,49	3,251	0,89
67%	282,0	4,12	4,106	0,34	4,085	0,86
79%	273,7	1,45	1,463	0,89	1,460	0,68
78%	275,9	1,88	1,879	0,05	1,874	0,32
76%	277,8	2,37	2,360	0,42	2,352	0,77
75%	279,6	2,97	2,935	1,19	2,923	1,61
74%	281,6	3,79	3,786	0,11	3,765	0,66
85%	282,7	4,37	4,229	3,33	4,190	4,30
				Média do ER (%)		Média do ER (%)
				1,02		1,12

Tabela B.4: Dados experimentais de hidratos de metano de Menezes (2020) e resultados simulados, para água pura.

Água + Metano - Experimental				Água + Metano - Simulado	
P (MPa)	T Onset (K)	T Peak (K)	T Endset (K)	T (K) - CPA	T (K) - RKSA
5,5	281,01	282,51	284,36	280,522	280,520
10	286,01	286,94	289,79	286,152	286,148
20	291,44	292,53	294,59	291,961	291,952
30	294,69	295,62	296,88	295,176	295,163
40	296,85	298,62	300,99	297,512	297,495
50	298,60	300,01	301,85	299,404	299,382
60	300,39	302,19	304,53	301,021	300,995
70	301,78	302,66	304,37	302,450	302,419
80	302,97	304,05	305,82	303,738	303,702
90	304,10	305,16	306,97	304,917	304,876
100	305,26	306,34	307,79	306,008	305,963

Tabela B.5: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Menezes (2020) e resultados simulados, para água pura.

Água + Dióxido de Carbono - Experimental				Água + Dióxido de Carbono - Simulado	
P (MPa)	T Onset (K)	T Peak (K)	T Endset (K)	T (K) - CPA	T (K) - RKSA
9,8	283,70	285,41	286,88	284,008	284,127
20	284,87	286,72	288,70	285,096	285,219
30	285,45	287,65	289,15	286,005	286,127
40	286,15	287,99	289,53	286,819	286,938
50	286,74	288,17	289,66	287,567	287,679
60	287,37	288,89	290,48	288,264	288,368
70	287,94	289,57	291,79	288,920	289,014
80	288,45	289,93	292,05	289,542	289,625

Tabela B.6: Dados experimentais de hidratos de metano e dióxido de carbono de Menezes (2020) e resultados simulados, para água pura.

Água + Metano + Dióxido de Carbono - Experimental					Água + Metano + Dióxido de Carbono - Simulado	
% CH ₄	P (MPa)	T Onset Peak 1 (K)	T Onset Peak 2 (K)	T Peak 2 (K)	T (K) - CPA	T (K) - RKSA
55,5	20,2	289,85	291,35	291,93	291,801	291,822
	40,1	294,00	295,22	295,93	295,968	295,972
	60,1	296,14	297,99	298,73	298,842	298,828
	80,2	297,82	300,31	301,04	301,160	301,126
55,7	19,8	290,39	290,87	292,66	291,693	291,714
	39,7	294,24	294,58	296,34	295,912	295,917
	59,9	296,96	297,38	298,93	298,830	298,816
	80,5	298,75	299,47	301,34	301,207	301,172
57,6	19,8	-	291,02	293,24	291,746	291,765
	39,5	295,10	296,10	298,74	295,981	295,983
	59,8	296,78	297,49	300,16	298,943	298,928
	80,2	-	301,22	303,05	301,317	301,282
	100,2	-	302,66	304,45	303,299	303,243

Tabela B.7: Dados experimentais de hidratos de metano de Dholabai *et al.* (1991) e resultados simulados, para soluções aquosas com baixo teor de sais (menos que 20%, em massa).

NaCl 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
272,69	2,754	2,866	3,91	2,801	1,68
274,36	3,243	3,372	3,83	3,295	1,58
276,49	3,993	4,160	4,01	4,063	1,72
277,23	4,303	4,478	3,91	4,373	1,60
278,34	4,807	5,007	3,99	4,888	1,66
279,35	5,361	5,549	3,39	5,416	1,02
NaCl 3wt%, KCl 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
271,35	2,704	2,771	2,42	2,722	0,66
273,04	3,192	3,269	2,36	3,211	0,59
275,19	3,873	4,043	4,20	3,970	2,44
276,17	4,346	4,460	2,56	4,379	0,75
277,20	4,746	4,949	4,10	4,858	2,31

277,70	5,106	5,208	1,96	5,112	0,12
279,20	5,857	6,08	3,67	5,966	1,83
NaCl 5wt%, KCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
270,32	2,829	2,945	3,94	2,937	3,68
272,23	3,464	3,560	2,70	3,548	2,37
272,23	3,439	3,560	3,40	3,548	3,07
274,25	4,215	4,363	3,39	4,344	2,97
276,27	5,169	5,369	3,73	5,341	3,22
279,35	7,340	7,450	1,48	7,402	0,84
281,46	9,379	9,428	0,52	9,358	0,22
NaCl 5wt%, KCl 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
267,49	2,569	2,708	5,13	2,716	5,41
272,07	4,174	4,311	3,18	4,286	2,61
276,44	6,764	6,856	1,34	6,766	0,03
279,00	9,046	9,150	1,14	8,986	0,67
NaCl 3wt%, CaCl2 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
270,41	2,504	2,547	1,69	2,515	0,44
274,13	3,584	3,665	2,21	3,619	0,97
277,14	4,874	4,955	1,63	4,892	0,37
281,76	8,159	8,044	1,43	7,941	2,75
NaCl 6wt%, CaCl2 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
271,31	3,134	3,227	2,88	3,219	2,64
274,13	4,189	4,278	2,08	4,265	1,78
277,04	5,679	5,768	1,54	5,748	1,20
280,06	7,839	7,974	1,69	7,944	1,32
NaCl 10wt%, CaCl2 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,40	3,214	3,362	4,40	3,356	4,23
272,22	4,339	4,485	3,26	4,457	2,65
274,33	5,399	5,594	3,49	5,543	2,60
277,34	7,444	7,763	4,11	7,660	2,82
NaCl 10wt%, CaCl2 6wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
266,02	2,819	2,926	3,66	2,883	2,22
269,30	3,939	4,099	3,90	3,993	1,35
274,23	6,779	6,959	2,59	6,668	1,66
274,33	6,899	7,037	1,96	6,741	2,34
NaCl 3wt%, CaCl2 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
268,80	3,019	3,127	3,45	3,125	3,39
274,23	5,189	5,442	4,65	5,418	4,23
276,99	7,159	7,318	2,17	7,274	1,58
279,70	9,664	9,945	2,83	9,872	2,11
NaCl 6wt%, CaCl2 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
268,60	3,689	3,832	3,73	3,732	1,15
270,81	4,699	4,824	2,59	4,668	0,66

274,13	6,739	6,905	2,40	6,616	1,86
277,14	9,514	9,754	2,46	9,250	2,85
Água do Mar Sintética					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
277,04	4,364	4,427	1,42	4,331	0,76
279,04	5,424	5,417	0,13	5,297	2,40
281,16	6,659	6,748	1,32	6,594	0,99
283,88	9,064	9,047	0,19	8,830	2,65
			Média do ER (%)		
			2,77	Média do ER (%)	
				1,90	

Tabela B.8: Dados experimentais de hidratos de metano de Dholabai *et al.* (1991) e resultados simulados, para soluções aquosas com alto teor de sais (20% ou mais, em massa).

NaCl 5wt%, KCl 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
266,29	2,914	3,031	3,86	2,946	1,09
269,2	4,014	4,097	2,03	3,934	2,03
272,22	5,564	5,656	1,63	5,359	3,83
276,19	8,689	8,866	2,00	8,23	5,58
NaCl 10wt%, KCl 12wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,58	2,989	3,11	3,89	2,94	1,67
266,29	3,689	3,722	0,89	3,478	6,07
269,4	5,144	5,204	1,15	4,754	8,20
272,22	7,144	7,15	0,08	6,384	11,90
274,23	8,819	9,076	2,83	7,951	10,92
NaCl 15wt%, KCl 8wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,38	3,614	3,66	1,26	3,297	9,61
266,29	4,4	4,5	2,22	3,98	10,55
270,21	7,049	7,003	0,66	5,941	18,65
272,12	8,839	8,806	0,37	7,291	21,23
			Média do ER (%)		
			1,76	Média do ER (%)	
				8,56	

Tabela B.9: Dados experimentais de hidratos de metano de Jager e Sloan (2001) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl.

NaCl 2,001mol%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
280,66	6,60	7,437	11,25	7,315	9,77
286,00	13,71	13,704	0,04	13,448	1,95
289,42	21,38	21,083	1,41	20,653	3,52
291,71	28,18	28,331	0,53	27,732	1,62
293,42	35,94	35,203	2,09	34,449	4,33
293,51	34,84	35,602	2,14	34,839	0,00
295,62	45,52	46,079	1,21	45,084	0,97
296,30	48,75	49,933	2,37	48,851	0,21
297,42	56,20	56,809	1,07	55,572	1,13
298,42	63,25	63,521	0,43	62,131	1,80
299,06	67,81	68,108	0,44	66,612	1,80
NaCl 3,611mol%					

T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
279,16	7,51	8,302	9,54	8,233	8,78
284,53	14,07	15,826	11,10	15,598	9,80
287,50	23,38	23,345	0,15	22,900	2,10
288,30	23,88	25,949	7,97	25,419	6,05
289,23	27,19	29,323	7,27	28,677	5,19
290,55	34,69	34,791	0,29	33,941	2,21
292,15	41,85	42,548	1,64	41,383	1,13
293,37	49,00	49,339	0,69	47,873	2,35
294,58	57,63	56,858	1,36	55,033	4,72
295,47	64,60	62,904	2,70	60,770	6,30
296,03	71,56	66,937	6,91	64,589	10,79
NaCl 5,994mol%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,40	7,92	7,915	0,06	7,321	8,18
280,25	14,32	16,478	13,10	14,603	1,94
282,33	20,74	21,916	5,37	19,101	8,58
284,67	29,12	30,230	3,67	25,95	12,22
286,23	35,93	37,234	3,50	31,712	13,30
287,47	42,93	43,698	1,76	37,021	15,96
288,42	49,53	49,211	0,65	41,54	19,23
289,21	56,47	54,177	4,23	45,601	23,84
290,37	64,14	62,114	3,26	52,073	23,17
291,00	70,56	66,755	5,70	55,844	26,35
NaCl 8,014mol%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
270,66	7,85	8,706	9,83	6,822	15,07
275,22	14,94	15,884	5,94	11,453	30,45
278,04	22,98	23,804	3,46	16,281	41,15
279,20	28,18	28,111	0,25	279,20	89,91
281,29	37,86	37,604	0,68	24,808	52,61
282,39	42,26	43,546	2,95	28,553	48,01
283,49	50,57	50,171	0,80	32,765	54,34
284,36	58,85	55,908	5,26	36,434	61,52
284,92	64,03	59,838	7,01	38,955	64,37
285,76	71,30	66,09	7,88	42,973	65,92
Média do ER (%)				Média do ER (%)	
3,76				18,16	

Tabela B.10: Dados experimentais de hidratos de metano de Hu *et al.* (2017) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl.

NaCl 12wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
288,00	29,1	27,638	5,29	26,775	8,68
290,41	37,8	37,806	0,02	36,415	3,80
290,44	37,8	37,950	0,40	36,551	3,42
293,75	62,0	56,735	9,28	54,201	14,39
293,55	62,0	55,433	11,85	52,984	17,02
296,29	80,7	75,247	7,25	71,415	13,00
298,55	102,8	94,945	8,27	89,556	14,79
298,45	102,6	94,007	9,14	88,696	15,68
301,95	142,1	130,715	8,71	122,098	16,38
304,65	183,9	164,733	11,64	152,635	20,48
NaCl 23wt%					

T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
277,45	28,0	25,801	8,52	16,376	70,98
278,26	32,0	28,99	10,38	18,176	76,06
278,35	32,0	29,365	8,97	18,389	74,02
282,25	56,9	49,822	14,21	30,328	87,62
284,75	78,3	67,556	15,90	40,995	91,00
287,35	99,5	90,144	10,38	54,71	81,87
290,85	145,5	127,704	13,94	77,47	87,81
293,25	183,4	158,521	15,69	95,963	91,12
NaCl 26wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
278,85	62,0	55,19	12,34	25,521	142,94
278,75	62,0	54,499	13,76	25,202	146,01
282,55	97,1	85,164	14,02	39,884	143,46
285,55	132,2	116,136	13,83	55,218	139,41
288,65	182,5	154,905	17,81	74,572	144,73
NaCl 27wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
279,45	77,8	72,187	7,78	30,038	159,01
282,55	113,5	101,288	12,06	43,088	163,41
286,05	172,7	142,197	21,45	61,975	178,66
NaCl 30wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
279,55	78,1	132,865	41,22	39,475	97,85
284,45	141,4	202,74	30,26	64,795	118,23
				Média do ER (%)	Média do ER (%)
				12,66	79,35

Tabela B.11: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Dholabai *et al.* (1993) e resultados simulados, para água pura e água do mar sintética.

Água Pura					
T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Infochem		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
273,75	1,340	1,322	1,36	1,319	1,59
275,51	1,640	1,615	1,55	1,609	1,93
277,10	1,985	1,944	2,11	1,936	2,53
279,04	2,520	2,462	2,36	2,447	2,98
Água do Mar Sintética					
T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
272,14	1,288	1,273	1,18	1,223	5,31
274,57	1,699	1,681	1,07	1,607	5,72
275,94	2,001	1,977	1,21	1,882	6,32
277,91	2,556	2,521	1,39	2,382	7,30
281,09	4,072	3,917	3,96	3,614	12,67
				Média do ER (%)	Média do ER (%)
				1,80	5,15

Tabela B.12: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Dholabai *et al.* (1993) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl.

NaCl 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
		P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)

272,20	1,304	1,272	2,52	1,220	6,89
273,21	1,434	1,426	0,56	1,366	4,98
275,17	1,837	1,789	2,68	1,706	7,68
277,03	2,309	2,238	3,17	2,122	8,81
278,95	2,955	2,859	3,36	2,687	9,97
280,92	3,907	3,774	3,52	3,492	11,88
NaCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
271,18	1,306	1,247	4,73	1,187	10,03
273,05	1,597	1,545	3,37	1,463	9,16
275,03	2,016	1,951	3,33	1,834	9,92
277,97	3,004	2,826	6,30	2,611	15,05
279,96	3,766	3,747	0,51	3,387	11,19
NaCl 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
268,03	1,162	1,141	1,84	1,085	7,10
271,01	1,656	1,614	2,60	1,509	9,74
274,08	2,409	2,356	2,25	2,150	12,05
276,07	3,149	3,081	2,21	2,743	14,80
276,12	3,155	3,103	1,68	2,760	14,31
277,01	3,671	3,539	3,73	3,096	18,57
277,19	3,781	3,639	3,90	3,171	19,24
NaCl 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,38	1,212	1,170	3,59	1,084	11,81
268,20	1,703	1,640	3,84	1,477	15,30
271,05	2,469	2,356	4,80	2,043	20,85
273,01	3,239	3,099	4,52	2,585	25,30
NaCl 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
263,29	1,606	1,417	13,34	1,186	35,41
265,29	2,208	1,823	21,12	1,472	50,00
266,85	2,630	2,241	17,36	1,749	50,37
			Média do ER (%)	Média do ER (%)	
			4,83	16,42	

Tabela B.13: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Dholabai *et al.* (1993) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl e KCl.

NaCl 3wt%, KCl 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
271,50	1,326	1,313	0,99	1,248	6,25
274,02	1,814	1,757	3,24	1,657	9,47
276,07	2,317	2,253	2,84	2,104	10,12
279,29	3,573	3,462	3,21	3,146	13,57
279,87	3,976	3,777	5,27	3,404	16,80
NaCl 5wt%, KCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,97	1,347	1,327	1,51	1,258	7,07
271,72	1,660	1,628	1,97	1,530	8,50
274,11	2,258	2,178	3,67	2,013	12,17
277,32	3,432	3,353	2,36	2,987	14,90
NaCl 7wt%, KCl 10wt%					

T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
267,57	1,482	1,445	2,56	1,326	11,76
270,48	2,180	2,073	5,16	1,839	18,54
273,07	3,044	2,946	3,33	2,499	21,81
274,08	3,455	3,429	0,76	2,835	21,87
NaCl 15wt%, KCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
262,93	1,218	1,175	3,66	1,043	16,78
266,30	1,872	1,783	4,99	1,503	24,55
268,18	2,388	2,284	4,55	1,855	28,73
269,82	3,050	2,884	5,76	2,244	35,92
			Média do ER (%)		
			3,28	Média do ER (%)	
				16,40	

Tabela B.14: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Dholabai *et al.* (1993) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl e CaCl₂.

NaCl 3wt%, CaCl ₂ 3wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
270,99	1,258	1,247	0,88	1,194	5,36
271,78	1,375	1,364	0,81	1,303	5,53
275,73	2,227	2,173	2,49	2,046	8,85
277,32	2,738	2,658	3,01	2,479	10,45
279,17	3,595	3,423	5,02	3,140	14,49
NaCl 8wt%, CaCl ₂ 2wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
267,77	1,086	1,094	0,73	1,044	4,02
271,07	1,623	1,602	1,31	1,504	7,91
273,16	2,112	2,063	2,38	1,909	10,63
276,00	3,089	2,991	3,28	2,688	14,92
NaCl 2wt%, CaCl ₂ 8wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
267,79	1,053	1,061	0,75	1,021	3,13
272,72	1,909	1,875	1,81	1,769	7,91
276,32	3,101	2,965	4,59	2,721	13,97
277,48	3,697	3,498	5,69	3,162	16,92
NaCl 5wt%, CaCl ₂ 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
259,15	1,042	0,922	13,02	0,806	29,28
261,09	1,288	1,160	11,03	0,987	30,50
264,11	1,878	1,678	11,92	1,361	37,99
266,29	2,490	2,223	12,01	1,728	44,10
267,34	2,935	2,565	14,42	1,946	50,82
NaCl 15wt%, CaCl ₂ 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
259,02	0,909	0,852	6,69	0,768	18,36
263,54	1,609	1,467	9,68	1,236	30,18
265,67	2,112	1,923	9,83	1,557	35,65
267,39	2,665	2,423	9,99	1,888	41,15
			Média do ER (%)		
			5,97	Média do ER (%)	
				20,10	

Tabela B.15: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai e Bishnoi (1994) e resultados simulados, para água pura.

Água Pura					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,10	2,36	2,333	1,16	2,332	1,20
277,56	3,41	3,331	2,37	3,329	2,43
281,50	5,14	5,081	1,16	5,078	1,22
284,84	7,53	7,453	1,03	7,448	1,10
			Média do ER (%)		
			1,43		
				Média do ER (%)	
				1,49	

Tabela B.16: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai e Bishnoi (1994) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl.

NaCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
271,59	2,30	2,230	3,14	2,164	6,28
274,98	3,26	3,168	2,90	3,067	6,29
279,23	5,08	5,016	1,28	4,835	5,07
281,99	6,98	6,896	1,22	6,622	5,41
NaCl 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
268,46	2,03	2,066	1,74	2,028	0,10
272,07	3,10	3,018	2,72	2,944	5,30
276,14	4,66	4,711	1,08	4,557	2,26
278,98	6,56	6,559	0,02	6,303	4,08
NaCl 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,78	1,86	1,903	2,26	1,848	0,65
269,12	2,88	3,032	5,01	2,886	0,21
273,14	4,40	4,765	7,66	4,443	0,97
276,79	7,37	7,438	0,91	6,779	8,72
277,17	7,31	7,814	6,45	7,102	2,93
NaCl 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
261,95	2,12	2,097	1,10	1,891	12,11
267,48	3,85	3,898	1,23	3,325	15,79
270,37	5,42	5,512	1,67	4,540	19,38
274,31	9,15	9,324	1,87	7,190	27,26
			Média do ER (%)		
			2,49		
				Média do ER (%)	
				7,22	

Tabela B.17: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai e Bishnoi (1994) e resultados simulados, para soluções contendo NaCl, KCl e CaCl₂.

NaCl 5wt%, CaCl ₂ 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,54	2,06	2,044	0,78	1,986	3,73
269,35	3,12	3,069	1,66	2,941	6,09
273,67	5,04	4,972	1,37	4,689	7,49
276,71	7,14	7,175	0,49	6,674	6,98
KCl 10wt%, CaCl ₂ 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)

		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
265,07	1,65	1,650	0,00	1,603	2,93
269,35	2,46	2,581	4,69	2,481	0,85
274,76	4,60	4,659	1,27	4,411	4,28
281,57	10,61	10,922	2,86	10,055	5,52
NaCl 5wt%, KCl 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,09	1,66	1,668	0,48	1,648	0,73
269,28	2,59	2,592	0,08	2,529	2,41
275,21	4,99	4,992	0,04	4,772	4,57
281,27	10,41	10,773	3,37	10,005	4,05
NaCl 10wt%, CaCl ₂ 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,52	2,11	2,038	3,53	1,983	6,40
269,18	3,10	3,016	2,79	2,891	7,23
275,13	6,07	5,940	2,19	5,539	9,59
278,74	9,71	9,456	2,69	8,619	12,66
NaCl 6wt%, KCl 5wt%, CaCl ₂ 4wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,48	1,85	1,858	0,43	1,819	1,70
268,99	2,67	2,695	0,93	2,606	2,46
275,11	5,23	5,332	1,91	5,039	3,79
278,25	7,65	7,846	2,50	7,303	4,75
			Média do ER (%)		
			1,70		
				Média do ER (%)	4,91

Tabela B.18: Dados experimentais de hidratos de metano (50%) e dióxido de carbono (50%) de Dholabai e Bishnoi (1994) e resultados simulados, para soluções eletrolíticas contendo NaCl, KCl e CaCl₂

NaCl 10wt%, CaCl ₂ 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,14	2,15	2,136	0,66	1,838	16,97
268,08	3,53	3,451	2,29	2,808	25,71
268,21	3,52	3,509	0,31	2,849	23,55
270,80	5,16	4,969	3,84	3,835	34,55
NaCl 10wt%, KCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,76	1,38	1,490	7,38	1,435	3,83
268,04	1,82	1,922	5,31	1,827	0,38
271,57	2,78	2,887	3,71	2,682	3,65
275,48	4,59	4,708	2,51	4,226	8,61
NaCl 6wt%, KCl 5wt%, CaCl ₂ 4wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,97	1,45	1,511	4,04	1,449	0,07
268,08	1,81	1,910	5,24	1,811	0,06
271,86	2,80	2,948	5,02	2,734	2,41
275,50	4,46	4,636	3,80	4,176	6,80
			Média do ER (%)		
			3,67		
				Média do ER (%)	10,55

Tabela B.19: Dados experimentais de hidratos de metano (21%) e dióxido de carbono (79%) de Zheng *et al.* (2020) e resultados simulados, para solução aquosa eletrolítica contendo NaCl.

NaCl 3,5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
286,05	10,26	10,955	6,34	9,34	9,85
288,66	22,03	22,657	2,77	19,577	12,53
290,20	33,73	32,323	4,35	28,48	18,43
291,95	46,05	45,630	0,92	40,938	12,49
292,35	51,98	49,016	6,05	44,131	17,79
			Média dos ER (%)		
			4,09		
					Média dos ER (%)
					14,22

Tabela B.20: Dados experimentais de hidratos de metano (29%) e dióxido de carbono (71%) de Zheng *et al.* (2020) e resultados simulados, para solução aquosa eletrolítica contendo NaCl.

NaCl 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa) RKSA-	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	Infochem	Erro Relativo (%)
287,04	13,51	15,475	12,70	13,248	1,98
289,11	21,60	25,047	13,76	21,755	0,71
291,05	31,21	36,987	15,62	32,696	4,54
292,74	44,64	49,682	10,15	44,49	0,34
295,09	61,99	70,919	12,59	64,418	3,77
			Média dos ER (%)		
			12,96		
					Média dos ER (%)
					2,27

Tabela B.21: Dados experimentais de hidratos de metano de Ng e Robinson (1985) e resultados simulados, para água contendo metanol.

Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
266,23	2,14	2,141	0,05	2,109	1,47
271,24	3,41	3,472	1,79	3,389	0,62
275,87	5,63	5,510	2,18	5,389	4,47
280,31	9,07	8,829	2,73	8,642	4,95
283,67	13,32	13,011	2,37	12,735	4,59
286,40	18,82	18,253	3,11	17,861	5,37
Metanol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
263,34	2,83	2,823	0,25	2,650	6,79
267,51	4,20	4,227	0,64	3,984	5,42
270,08	5,61	5,466	2,63	5,162	8,68
273,55	8,41	7,865	6,93	7,439	13,05
277,56	13,30	12,426	7,03	11,754	13,15
280,17	18,75	17,182	9,13	16,248	15,40
			Média dos ER (%)		
			3,24		
					Média dos ER (%)
					7,00

Tabela B.22: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono de Ng e Robinson (1985) e resultados simulados, para água contendo metanol.

Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,49	1,59	1,363	16,65	1,325	20,00
269,57	1,58	1,375	14,91	1,337	18,18
271,33	2,06	1,684	22,33	1,636	25,92
273,78	2,85	2,261	26,05	2,192	30,02
273,80	2,89	2,267	27,48	2,197	31,54

274,92	3,48	2,614	33,13	2,528	37,66
276,01	4,60	3,023	52,17	2,916	57,75
276,75	7,23	3,356	115,44	3,227	124,05
277,43	10,09	3,715	171,60	3,559	183,51
278,12	13,98	6,624	111,05	3,930	255,73
Metanol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
263,96	1,59	1,360	16,91	1,276	24,61
264,54	1,83	1,451	26,12	1,362	34,36
265,15	1,98	1,555	27,33	1,459	35,71
266,36	2,21	1,789	23,53	1,677	31,78
267,18	2,53	1,971	28,36	1,846	37,05
268,07	2,74	2,195	24,83	2,053	33,46
268,86	2,94	2,421	21,44	2,260	30,09
269,15	3,34	2,512	32,96	2,343	42,55
269,65	5,50	2,680	105,22	2,495	120,44
270,07	7,68	2,833	171,09	2,633	191,68
270,50	11,27	3,004	275,17	2,786	304,52
270,68	11,40	3,079	270,25	2,853	299,58
271,59	15,89	6,673	138,12	3,232	391,65
271,84	16,09	8,859	81,62	3,316	385,22
			Média dos ER (%)		
			76,41		
				Média dos ER (%)	
				114,46	
Metanol 10wt%					
T Exp. (K)	P. Exp. (MPa)	T (K) CPA-Infochem	Tsim - Texp (K)	T (K) RKSA-Infochem	Tsim - Texp (K)
269,49	1,59	270,837	1,35	271,084	1,59
269,57	1,58	270,782	1,21	271,030	1,46
271,33	2,06	273,023	1,69	273,273	1,94
273,78	2,85	275,575	1,80	275,840	2,06
273,80	2,89	275,679	1,88	275,944	2,14
274,92	3,48	276,997	2,08	277,277	2,36
276,01	4,60	277,865	1,86	278,462	2,45
276,75	7,23	278,193	1,44	278,815	2,07
277,43	10,09	278,524	1,09	279,164	1,73
278,12	13,98	278,942	0,82	279,600	1,48
Metanol 20wt%					
T Exp. (K)	P. Exp. (MPa)	T (K) CPA-Infochem	Tsim - Texp (K)	T (K) RKSA-Infochem	Tsim - Texp (K)
263,96	1,59	265,342	1,38	265,899	1,94
264,54	1,83	266,555	2,02	267,107	2,57
265,15	1,98	267,219	2,07	267,770	2,62
266,36	2,21	268,126	1,77	268,677	2,32
267,18	2,53	269,205	2,03	269,758	2,58
268,07	2,74	269,818	1,75	270,375	2,31
268,86	2,94	270,344	1,48	270,904	2,04
269,15	3,34	271,182	2,03	272,104	2,95
269,65	5,50	271,451	1,80	272,656	3,01
270,07	7,68	271,707	1,64	272,934	2,86
270,50	11,27	272,103	1,60	273,358	2,86
270,68	11,40	272,117	1,44	273,373	2,69
271,59	15,89	272,579	0,99	273,859	2,27
271,84	16,09	272,599	0,76	273,879	2,04
			Média ΔT (K)		
			1,58		
				Média ΔT (K)	
				2,26	

Tabela B.23: Dados experimentais de hidratos de metano de Lafond *et al.* (2012) e resultados simulados, para água contendo metanol, com presença de NaCl.

Água Pura						
T Exp. (K)	P (MPa)	T (K)	Tsim - Texp (K)	T (K)	Tsim - Texp (K)	TCSM - Texp (K)
		CPA-Infochem		RKSA-Infochem		
279,72	5,0	279,579	0,14	279,577	0,14	0,08
281,50	6,0	281,374	0,13	281,372	0,13	0,11
283,01	7,1	282,993	0,02	282,990	0,02	0,17
284,20	8,0	284,116	0,08	284,112	0,09	0,13
285,20	9,0	285,201	0,00	285,197	0,00	0,07
NaCl 3,5wt%						
T Exp. (K)	P (MPa)	T (K)	Tsim - Texp (K)	T (K)	Tsim - Texp (K)	TCSMGem - Texp (K)
		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem		
281,32	7,0	281,363	0,04	281,599	0,28	0,02
284,60	10,0	284,627	0,03	284,864	0,26	0,07
287,98	15,0	288,069	0,09	288,308	0,33	0,07
288,67	17,1	289,128	0,46	289,368	0,70	0,28
290,06	20,0	290,370	0,31	290,611	0,55	0,11
NaCl 3,5wt% + Metanol 5wt%						
T Exp. (K)	P (MPa)	T (K)	Tsim - Texp (K)	T (K)	Tsim - Texp (K)	TCSMGem - Texp (K)
		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem		
279,45	7,0	279,008	0,44	279,267	0,18	0,35
282,52	10,0	282,241	0,28	282,500	0,02	0,26
285,69	15,0	285,641	0,05	285,903	0,21	0,10
286,79	17,1	286,685	0,10	286,949	0,16	0,18
287,78	20,0	287,910	0,13	288,178	0,40	0,04
NaCl 3,5wt% + Metanol 10wt%						
T Exp. (K)	P (MPa)	T (K)	Tsim - Texp (K)	T (K)	Tsim - Texp (K)	TCSMGem - Texp (K)
		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem		
276,85	7,0	276,367	0,48	276,792	0,06	0,20
279,44	10,0	279,583	0,14	279,996	0,56	0,32
283,11	13,6	282,164	0,95	282,572	0,54	0,84
283,75	15,0	282,953	0,80	283,360	0,39	0,71
284,80	17,0	283,94	0,86	284,348	0,45	0,80
285,89	20,0	285,200	0,69	285,609	0,28	0,66
NaCl 3,5wt% + Metanol 20wt%						
T Exp. (K)	P (MPa)	T (K)	Tsim - Texp (K)	T (K)	Tsim - Texp (K)	TCSMGem - Texp (K)
		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem		
271,99	7,0	270,354	1,64	271,323	0,67	1,00
275,16	10,0	273,550	1,61	274,477	0,68	1,18
			Média ΔT (K)		Média ΔT (K)	Média ΔT (K)
			0,41		0,31	0,34

Tabela B.24: Dados experimentais de hidratos de metano de Jager *et al.* (2002) e resultados simulados, para solução aquosa contendo NaCl (2mol%) e metanol.

NaCl 2mol% + Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)
		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
276,0	7,47	7,903	5,48	7,415	0,74
280,4	12,80	13,222	3,19	12,332	3,80
283,3	19,25	19,165	0,44	17,790	8,21
284,6	23,19	22,747	1,95	21,087	9,97
287,3	33,14	32,406	2,27	30,023	10,38
288,1	37,75	35,898	5,16	33,269	13,47
289,5	45,60	42,753	6,66	39,659	14,98
290,5	51,65	48,251	7,04	44,797	15,30
291,9	61,80	56,826	8,75	52,830	16,98
292,9	67,61	63,599	6,31	59,185	14,24
NaCl 2mol% + Metanol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)	Erro Relativo (%)	P (MPa)	Erro Relativo (%)

		CPA-Electrolyte		RKSA-Infochem	
270,8	7,60	8,884	14,45	7,544	0,74
276,2	14,36	17,344	17,20	14,453	0,64
279,6	22,62	27,318	17,20	22,705	0,37
280,9	28,39	32,403	12,38	27,013	5,10
282,3	35,69	38,746	7,89	32,462	9,94
283,8	42,32	46,587	9,16	39,288	7,72
284,7	48,83	51,830	5,79	43,895	11,24
285,7	55,96	58,146	3,76	49,48	13,10
286,9	63,63	66,423	4,20	56,845	11,94
287,6	69,47	71,613	2,99	61,485	12,99
NaCl 2mol% + Metanol 30wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,1	7,49	9,248	19,01	7,021	6,68
270,1	15,85	20,059	20,98	14,662	8,10
272,6	22,12	28,173	21,49	20,626	7,24
274,4	29,25	35,667	17,99	26,399	10,80
275,6	35,62	41,482	14,13	31,012	14,86
276,9	42,95	48,548	11,53	36,735	16,92
276,9	42,95	48,548	11,53	36,735	16,92
278,0	48,78	55,170	11,58	42,190	15,62
279,0	55,38	61,714	10,26	47,649	16,22
280,1	63,03	69,504	9,31	54,221	16,25
NaCl 2mol% + Metanol 40wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
260,8	13,53	16,479	17,90	10,840	24,82
264,3	19,93	26,950	26,05	17,545	13,59
267,0	29,00	38,544	24,76	25,762	12,57
268,0	35,33	43,666	19,09	29,586	19,41
268,7	41,72	47,527	12,22	32,527	28,26
270,0	48,44	55,309	12,42	38,579	25,56
271,4	55,67	64,601	13,82	45,974	21,09
272,3	62,10	71,084	12,64	51,221	21,24
272,8	66,86	74,861	10,69	54,306	23,12
			Média do ER (%)		
			11,27		
				Média do ER (%)	12,85

Tabela B.25: Dados experimentais de hidratos de metano de Jager *et al.* (2002) e resultados simulados, para solução aquosa contendo NaCl (4mol%) e metanol.

NaCl 4mol% + Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,3	9,04	9,781	7,58	8,427	7,27
276,4	11,72	12,665	7,46	10,791	8,61
277,6	13,09	14,784	11,46	12,509	4,64
280,8	19,91	22,738	12,44	18,942	5,11
283,0	28,96	30,614	5,40	25,4	14,02
284,0	35,44	34,933	1,45	28,982	22,28
285,5	43,80	42,338	3,45	35,171	24,53
286,5	50,30	47,916	4,98	39,862	26,19
286,9	52,96	50,295	5,30	41,869	26,49
287,4	56,58	53,391	5,97	44,484	27,19
288,0	62,28	57,286	8,72	47,779	30,35
289,2	70,49	65,679	7,33	54,895	28,41
NaCl 4mol% + Metanol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)

267,0	8,52	9,066	6,02	6,429	32,52
270,0	11,38	13,198	13,77	9,073	25,43
271,8	15,09	16,813	10,25	11,313	33,39
274,6	22,20	24,788	10,44	16,321	36,02
276,1	28,17	30,437	7,45	20,023	40,69
277,6	37,19	37,135	0,15	24,583	51,28
278,7	43,46	42,745	1,67	28,519	52,39
279,9	48,90	49,563	1,34	33,415	46,34
280,5	55,30	53,253	3,84	36,105	53,16
281,4	61,94	59,147	4,72	40,452	53,12
283,2	73,28	72,263	1,41	50,29	45,71
NaCl 4mol% + Metanol 30wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,1	14,47	16,471	12,15	8,65	67,28
266,7	21,10	23,878	11,63	12,041	75,23
269,0	28,72	32,863	12,61	16,505	74,01
270,3	34,48	39,028	11,65	19,837	73,82
271,5	43,27	45,442	4,78	23,509	84,06
272,5	49,93	51,334	2,74	27,034	84,69
272,6	50,26	51,951	3,25	27,411	83,36
273,4	55,95	57,07	1,96	30,582	82,95
274,5	61,91	64,65	4,24	35,415	74,81
274,6	62,63	65,371	4,19	35,882	74,54
275,7	69,27	73,65	5,95	41,323	67,63
NaCl 4mol% + Metanol 40wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,8	55,27	62,459	11,51	26,383	109,49
266,8	62,14	69,757	10,92	30,428	104,22
267,9	68,15	78,381	13,05	35,415	92,43
			Média do ER (%)		
			6,84		
				Média do ER (%)	49,83

Tabela B.26: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para água contendo metanol.

Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
268,79	2,211	2,167	2,03	2,116	4,49
270,41	2,627	2,557	2,74	2,498	5,16
276,95	5,104	5,134	0,58	5,022	1,63
277,17	5,198	5,262	1,22	5,147	0,99
277,18	5,235	5,268	0,63	5,153	1,59
280,85	7,900	8,131	2,84	7,945	0,57
280,90	8,022	8,183	1,97	7,994	0,35
Metanol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,28	2,376	2,436	2,46	2,299	3,35
264,34	2,416	2,451	1,43	2,314	4,41
268,98	3,845	3,970	3,15	3,758	2,32
269,15	3,841	4,043	5,00	3,827	0,37
277,26	9,676	10,659	9,22	10,013	3,37
			Média dos ER (%)		
			2,77		
				Média dos ER (%)	2,38

Tabela B.27: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para solução aquosa contendo NaCl e metanol.

NaCl 5wt% + Metanol 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
268,29	2,140	2,021	5,89	1,950	9,74
277,32	5,552	5,304	4,68	5,075	9,40
281,91	9,682	9,282	4,31	8,801	10,01
NaCl 15wt% + Metanol 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
262,37	2,151	1,948	10,42	1,764	21,94
268,06	4,061	3,623	12,09	3,181	27,66
274,85	9,371	8,297	12,94	6,876	36,29
NaCl 10wt% + Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
262,15	2,063	1,867	10,50	1,671	23,46
268,09	3,822	3,507	8,98	3,101	23,25
275,19	8,754	8,135	7,61	6,971	25,58
			Média dos ER (%)		
			8,60	Média dos ER (%)	
				20,81	

Tabela B.28: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para solução aquosa contendo NaCl, KCl, CaCl₂ e metanol.

NaCl 5 wt% + KCl 5wt% + CaCl ₂ 5wt% + Metanol 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
263,58	2,136	1,979	7,93	1,836	16,34
269,13	3,901	3,604	8,24	3,27	19,30
276,09	9,048	8,335	8,55	7,248	24,83
			Média dos ER (%)		
			8,24	Média dos ER (%)	
				20,16	

Tabela B.29: Dados experimentais de hidratos de metano (50%) e dióxido de carbono (50%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para água contendo metanol.

Metanol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,64	1,877	1,960	4,23	1,849	1,51
270,42	3,379	3,747	9,82	3,532	4,33
275,80	6,731	7,765	13,32	7,167	6,08
			Média dos ER (%)		
			9,12	Média dos ER (%)	
				3,98	

Tabela B.30: Dados experimentais de hidratos de metano (50%) e dióxido de carbono (50%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para solução aquosa contendo NaCl e metanol.

NaCl 5wt% + Metanol 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
266,08	2,564	2,246	14,16	2,033	26,12
270,17	4,049	3,607	12,25	3,244	24,82
274,12	6,888	6,074	13,40	5,361	28,48
NaCl 10wt% + Metanol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)

264,46	2,153	1,853	16,19	1,619	32,98
270,44	4,163	3,732	11,55	3,155	31,95
274,00	6,785	6,054	12,07	4,903	38,38
			Média dos ER (%)		
			13,27	Média dos ER (%)	
				30,46	

Tabela B.31: Dados experimentais de hidratos de metano (50%) e dióxido de carbono (50%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para solução aquosa contendo NaCl, KCl, CaCl₂ e metanol.

NaCl 5 wt% + KCl 5wt% + CaCl ₂ 5wt% + Metanol 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,52	1,960	1,699	15,36	1,533	27,85
270,14	3,846	3,268	17,69	2,832	35,81
			Média dos ER (%)		
			16,52	Média dos ER (%)	
				31,83	

Tabela B.32: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para água contendo MEG.

MEG 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,57	1,920	1,886	1,80	1,859	3,28
277,93	4,417	4,516	2,19	4,44	0,52
281,22	6,318	6,557	3,64	6,436	1,83
MEG 30wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,78	2,428	2,449	0,86	2,286	6,21
269,61	3,760	4,098	8,25	3,782	0,58
277,17	9,167	10,339	11,34	9,204	0,40
			Média dos ER (%)		
			4,68	Média dos ER (%)	
				2,14	

Tabela B.33: Dados experimentais de hidratos de metano (80%) e dióxido de carbono (20%) de Dholabai *et al.* (1997) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo CaCl₂, NaCl e MEG.

CaCl ₂ 15wt% + MEG 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,77	2,274	2,144	6,06	2,104	8,08
269,79	3,708	3,675	0,90	3,532	4,98
276,89	8,870	8,583	3,34	7,969	11,31
CaCl ₂ 5 wt% + MEG 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
265,78	2,102	2,162	2,78	2,025	3,80
269,89	3,375	3,325	1,50	3,079	9,61
276,79	7,656	7,315	4,66	6,575	16,44
NaCl 5 wt% + CaCl ₂ 5wt% + MEG 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,95	2,359	2,209	6,79	2,100	12,33
269,69	3,959	3,664	8,05	3,405	16,27
276,96	9,253	8,723	6,08	7,727	19,75
			Média dos ER (%)		
			4,46	Média dos ER (%)	
				11,40	

Tabela B.34: Dados experimentais de hidratos de metano e resultados simulados, para água contendo glicerol.

Glicerol 10wt% - Mohammadi et al. (2008)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
272,2	2,72	3,394	19,86	2,880	5,56
273,7	3,33	3,928	15,22	3,333	0,09
276,8	4,27	5,346	20,13	4,528	5,70
279,9	6,09	7,365	17,31	6,209	1,92
283,1	8,48	10,457	18,91	8,74	2,97
285,6	11,08	14,008	20,90	11,599	4,47
288,5	14,80	20,063	26,23	16,455	10,06
Glicerol 25wt% - Ng e Robinson (1994)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
273,85	4,39	7,672	42,78	4,985	11,94
277,95	6,91	12,283	43,74	7,687	10,11
282,95	12,41	23,206	46,52	13,739	9,67
286,15	20,53	34,978	41,31	20,666	0,66
Glicerol 30wt% - Chapoy et al. (2014)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
272,15	4,51	7,681	41,28	4,940	8,70
279,57	10,22	18,963	46,11	11,174	8,54
284,85	20,51	37,624	45,49	21,861	6,18
290,90	46,48	74,481	37,59	47,411	1,96
293,50	62,74	95,928	34,60	64,000	1,97
Glicerol 40wt% - Mohammadi et al. (2008)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
266,1	3,29	5,359	38,61	3,902	15,68
267,9	4,10	6,53	37,21	4,696	12,69
269,4	4,70	7,74	39,28	5,497	14,50
270,8	5,46	9,121	40,14	6,389	14,54
274,3	7,52	14,16	46,89	9,492	20,78
276,6	9,91	19,299	48,65	12,567	21,14
279,0	13,33	26,752	50,17	17,173	22,38
Glicerol 40wt% - Chapoy et al. (2014)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,35	4,76	7,695	38,14	5,468	12,95
276,15	10,45	18,151	42,43	11,878	12,02
281,12	20,50	35,347	42,00	22,868	10,36
284,35	33,29	52,313	36,36	35,209	5,45
289,45	63,78	89,014	28,35	65,275	2,29
Glicerol 50wt% - Ng e Robinson (1994)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,15	4,53	5,764	21,41	5,196	12,82
267,75	6,65	8,863	24,97	7,765	14,36
273,35	13,81	18,931	27,05	15,787	12,52
276,25	20,53	28,52	28,02	23,689	13,34
Glicerol 50wt% - Chapoy et al. (2014)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
266,45	6,43	7,554	14,88	6,692	3,92
272,85	13,85	17,627	21,43	14,745	6,07
275,00	19,59	23,950	18,20	19,867	1,39
279,11	37,37	41,570	10,10	35,125	6,39
283,55	64,74	69,05	6,24	61,167	5,84

Média dos ER (%) 31,85

Média dos ER (%) 8,97

Tabela B.35: Dados experimentais de hidratos de dióxido de carbono e resultados simulados, para água contendo glicerol.

Glicerol 10wt% - Breland e Englezos (1996)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
272,3	1,391	1,607	13,44	1,363	2,05
274,6	1,786	2,098	14,87	1,775	0,62
276,1	2,191	2,518	12,99	2,122	3,25
277,7	2,640	3,094	14,67	2,589	1,97
278,4	2,942	3,406	13,62	2,834	3,81
279,3	3,345	3,883	13,86	3,198	4,60
Glicerol 10wt% - Mohammadi et al. (2008)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
271,5	1,25	1,469	14,91	1,245	0,40
273,5	1,56	1,844	15,40	1,562	0,13
275,2	1,92	2,255	14,86	1,905	0,79
276,8	2,32	2,751	15,67	2,312	0,35
278,2	2,75	3,312	16,97	2,761	0,40
279,7	3,39	4,358	22,21	3,382	0,24
Glicerol 10wt% - Maekawa (2010)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,5	1,77	2,074	14,66	1,754	0,91
276,8	2,35	2,751	14,58	2,312	1,64
279,2	3,21	3,825	16,08	3,155	1,74
280,9	4,13	14,346	71,21	4,043	2,15
Glicerol 20wt% - Breland e Englezos (1996)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
270,4	1,502	2,053	26,84	1,441	4,23
270,6	1,556	2,102	25,98	1,474	5,56
272,3	1,776	2,581	31,19	1,798	1,22
273,6	2,096	3,047	31,21	2,103	0,33
274,1	2,281	3,259	30,01	2,237	1,97
275,5	2,721	8,536	68,12	2,674	1,76
276,2	3,001	14,764	79,67	2,935	2,25
277,1	3,556	23,79	85,05	3,327	6,88
Glicerol 20wt% - Maekawa (2010)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
272,0	1,70	2,487	31,64	1,736	2,07
272,9	1,90	2,783	31,73	1,932	1,66
274,5	2,30	3,444	33,22	2,352	2,21
275,8	2,73	11,115	75,44	2,782	1,87
277,1	3,23	23,79	86,42	3,327	2,92
278,4	3,94	38,675	89,81	5,009	21,34
Glicerol 25wt% - Ng e Robinson (1994)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,55	1,48	2,274	34,92	1,539	3,83
274,35	2,83	16,879	83,23	2,787	1,54
276,75	3,96	43,602	90,92	48,998	91,92
277,25	8,47	50,001	83,06	57,637	85,30
278,85	20,67	72,287	71,41	117,166	82,36

Glicerol 30wt% - Breland e Englezos (1996)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
270,1	2,030	2,913	30,31	1,987	2,16
270,6	2,096	3,111	32,63	2,115	0,90
271,4	2,340	6,422	63,56	2,34	0,00
272,3	2,651	14,22	81,36	2,632	0,72
273,2	2,981	23,047	87,07	2,977	0,13
Glicerol 30wt% - Maekawa (2010)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
269,3	1,73	2,632	34,27	1,803	4,05
271,0	2,14	3,33	35,74	2,224	3,78
272,9	2,74	19,997	86,30	2,855	4,03
274,6	3,49	38,616	90,96	3,228	8,12
Glicerol 40wt% - Mohammadi et al. (2008)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
264,7	1,42	1,996	28,86	1,359	4,49
265,8	1,57	2,275	30,99	1,459	7,61
267,1	1,78	2,669	33,31	1,588	12,09
268,4	2,06	5,372	61,65	1,73	19,08
269,6	2,35	15,742	85,07	1,875	25,33
271,2	2,80	31,993	91,25	2,089	34,04
272,4	3,30	45,765	92,79	2,271	45,31
			Média dos ER (%)		
			46,20		
				Média dos ER (%)	10,16

Tabela B.36: Dados experimentais de hidratos de gás natural de Yousif e Young (1993) e resultados simulados, para água contendo glicerol.

Glicerol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
293,87	13,79	21,029	34,41	15,709	12,20
294,15	14,57	22,152	34,25	16,634	12,44
294,26	15,28	22,602	32,41	17,009	10,19
296,59	22,48	33,307	32,50	26,307	14,54
297,32	27,97	37,11	24,64	29,708	5,87
Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
293,43	21,14	40,323	47,58	23,753	11,01
294,43	14,38	46,070	68,79	28,278	49,15
295,21	28,21	50,804	44,48	32,097	12,12
295,93	22,34	55,364	59,64	35,845	37,66
296,21	21,40	57,186	62,58	37,359	42,72
296,93	29,00	61,994	53,22	41,397	29,95
297,59	28,55	66,553	57,10	45,281	36,95
297,59	41,94	66,553	36,99	45,281	7,38
Glicerol 30wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
288,98	14,10	37,396	62,29	18,745	24,76
290,37	21,00	45,232	53,57	24,543	14,44
290,98	20,77	48,881	57,52	27,348	24,07
292,04	27,90	55,521	49,75	32,59	14,39
294,82	39,86	74,626	46,59	48,477	17,79
			Média dos ER (%)		
				Média dos ER (%)	

47,68

20,98

Tabela B.37: Dados experimentais de hidratos de metano (91%) e etano (9%) de Wu e Englezos (2006) e resultados simulados, para água contendo glicerol.

Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,2	2,130	3,27	34,86	2,220	4,05
276,3	2,620	4,162	37,05	2,812	6,83
278,8	3,420	5,622	39,17	3,746	8,70
280,1	4,100	6,634	38,20	4,365	6,07
281,3	4,751	7,791	39,02	5,045	5,83
			Média dos ER (%)		
			37,66		
				Média dos ER (%)	6,30

Tabela B.38: Dados experimentais de hidratos de metano (90%) e propano (10%) de Wu e Englezos (2006) e resultados simulados, para água contendo glicerol.

Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Infochem	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,2	0,870	1,438	39,50	0,953	8,71
275,7	1,020	1,718	40,63	1,146	10,99
278,3	1,330	2,347	43,33	1,574	15,50
280,3	1,690	3,001	43,69	2,008	15,84
281,6	1,990	3,539	43,77	2,357	15,57
			Média dos ER (%)		
			42,18		
				Média dos ER (%)	13,32

Tabela B.39: Dados experimentais de hidratos de gás natural e resultados simulados, para soluções aquosas contendo CaCl₂ e glicerol.

CaCl ₂ 5wt% + Glicerol 5wt% - Yousif e Young (1993)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
295,65	17,96	28,455	36,89	29,515	39,15
296,76	23,10	33,940	31,93	35,092	34,16
CaCl ₂ 10wt% + Glicerol 10wt% - Yousif e Young (1993)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
291,48	12,96	33,826	61,69	26,053	50,26
292,15	18,17	37,419	51,44	29,226	37,82
CaCl ₂ 5wt% + Glicerol 20wt% - Rye-Holmboe e Yousif (1996)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
292,43	14,90	50,763	70,65	29,527	49,55
293,93	21,21	60,625	65,02	37,345	43,21
295,32	27,79	70,449	60,55	45,394	38,77
297,15	34,79	84,325	58,74	57,134	39,10
			Média dos ER (%)		
			54,61		
				Média dos ER (%)	41,50

Tabela B.40: Dados experimentais de hidratos de gás natural e resultados simulados, para soluções aquosas contendo KCl e glicerol.

KCl 5wt% + Glicerol 5wt% - Yousif e Young (1993)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa) CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	P (MPa) RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
294,15	11,34	21,870	48,13	21,778	47,91
296,26	18,97	31,438	39,67	31,299	39,41
KCl 10wt% + Glicerol 10wt% - Yousif e Young (1993)					

T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
291,71	13,21	32,834	59,78	23,353	43,45
293,15	19,34	40,662	52,43	30,043	35,61
KCl 5wt% + Glicerol 10wt% - Rye-Holmboe e Yousif (1996)					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
292,65	9,70	25,090	61,35	22,856	57,58
294,98	18,26	36,512	50,00	33,760	45,93
295,65	27,15	40,197	32,45	37,297	27,20
298,04	38,07	54,747	30,46	51,324	25,83
			Média dos ER (%)		
			46,78	Média dos ER (%)	
				40,36	

Tabela B.41: Dados experimentais de hidratos de gás natural de Rye-Holmboe e Yousif (1996) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl e glicerol.

NaCl 5wt% + Glicerol 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
294,82	15,03	27,516	45,36	27,995	46,30
295,37	21,24	30,137	29,52	30,628	30,65
297,15	28,24	39,467	28,44	39,977	29,36
298,32	34,21	46,290	26,10	46,797	26,90
NaCl 10wt% + Glicerol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA=Infochem	Erro Relativo (%)
290,21	16,41	33,608	51,16	22,178	25,99
290,54	16,50	35,362	53,35	23,598	30,09
291,87	21,41	42,864	50,06	29,775	28,10
292,54	27,89	46,901	40,54	33,156	15,88
NaCl 10wt% + Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
286,59	16,22	49,762	67,40	16,632	2,47
288,71	27,38	63,943	57,18	25,325	8,11
288,87	26,00	65,075	60,05	26,056	0,21
NaCl 10wt% + Glicerol 30wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
281,48	9,41	38,397	75,48	9,690	2,85
282,15	13,93	42,296	67,06	11,243	23,91
282,71	18,69	45,67	59,08	12,814	45,85
283,04	23,59	47,708	50,56	13,850	70,30
			Média dos ER (%)		
			50,76	Média dos ER (%)	
				25,80	

Tabela B.42: Dados experimentais de hidratos de gás natural de Yousif e Young (1993) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl e glicerol.

NaCl 20wt% + Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
274,04	14,62	25,672	43,05	4,230	245,64
274,71	18,21	29,202	37,65	4,644	292,05
NaCl 20wt% + Glicerol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
278,71	11,86	22,036	46,17	6,338	87,16
279,87	21,38	27,651	22,68	7,739	176,25

282,87	27,59	44,656	38,23	14,795	86,46
NaCl 20wt% + Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
272,59	14,41	18,617	22,58	3,488	313,24
273,21	18,53	21,537	13,96	3,783	389,85
274,54	28,45	28,290	0,56	4,534	527,44
NaCl 20,1wt% + Glicerol 20wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
273,54	20,12	23,559	14,61	3,983	405,08
277,15	36,50	44,024	17,10	6,826	434,67
NaCl 22,1wt% + Glicerol 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
275,54	18,56	40,684	54,38	5,371	245,53
277,26	35,37	51,878	31,83	7,090	398,81
NaCl 23,4wt% + Glicerol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
277,26	20,43	35,989	43,22	6,915	195,51
279,87	37,39	52,465	28,74	11,772	217,59
			Média dos ER (%)		
			29,63		
				Média dos ER (%)	286,81

Tabela B.43: Dados experimentais de hidratos de gás natural de Yousif e Young (1993) e resultados simulados, para soluções aquosas contendo NaCl, KCl e glicerol.

NaCl 3wt% + KCl 5wt% + Glicerol 5wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
292,71	13,19	22,915	42,46	23,934	44,91
294,15	19,93	29,476	32,38	30,573	34,81
NaCl 5wt% + KCl 5wt% + Glicerol 15wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
288,43	13,38	35,752	62,58	16,892	20,79
289,04	17,52	39,120	55,22	19,196	8,75
289,98	21,66	44,587	51,43	23,076	6,16
NaCl 10wt% + KCl 10wt% + Glicerol 10wt%					
T (K)	P Exp. (MPa)	P (MPa)		P (MPa)	
		CPA-Electrolyte	Erro Relativo (%)	RKSA-Infochem	Erro Relativo (%)
283,71	12,50	34,53	63,81	12,621	0,99
284,26	15,72	37,635	58,22	14,324	9,77
285,37	19,93	44,263	54,97	18,281	9,03
			Média dos ER (%)		
			52,63		
				Média dos ER (%)	16,90

APÊNDICE C – Metodologia e resultados experimentais obtidos a partir do aparato experimental (A)

Este apêndice é dedicado para a apresentação da metodologia e resultados experimentais obtidos nos ensaios pilotos realizados através do aparato experimental (A), descrito na Seção 4.2.

Foram realizados 5 ensaios, com o objetivo de se entender os mecanismos de formação e dissociação de hidratos de metano em água destilada em sistema PVT. Estes ensaios foram realizados a partir do método PVT isobárico de busca de temperatura.

Todos os ensaios foram realizados à pressão constante de 6000 psi ($\approx 41,37$ MPa), para obtenção das temperaturas de formação (T_{for}) e dissociação (T_{dis}) dos hidratos de metano, e comparação com os resultados numéricos simulados com a equação de estado CPA, no qual a temperatura de nucleação (T_{nuc}) é dada por aproximadamente $T_{nuc} = 15,2$ °C e a temperatura de dissociação (equilíbrio) é $T_{dis} = 24,7$ °C (Figura B.1).

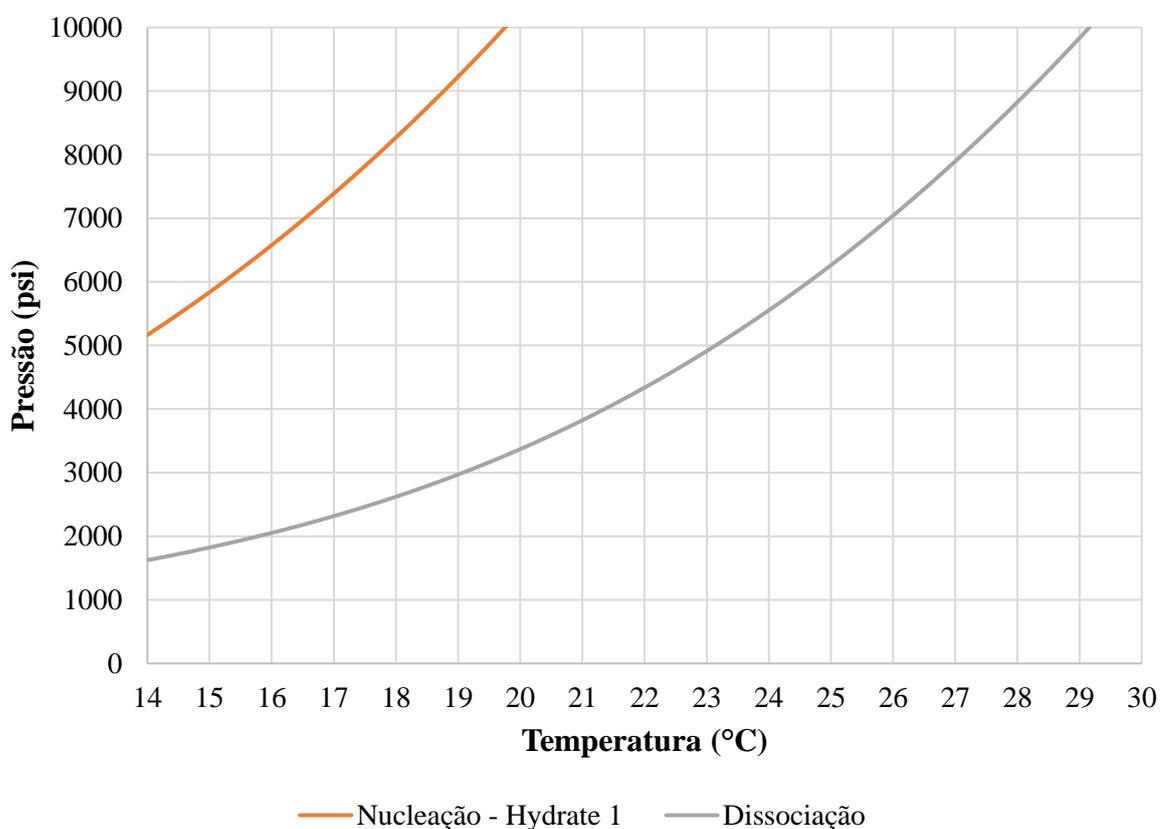


Figura B.1: Curvas simuladas de nucleação e dissociação de hidratos de metano em água.

Os 4 primeiros ensaios ocorreram com o mixer ligado a 500 rpm e com taxas de resfriamento e aquecimento de 2 °C/h. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1: Temperaturas experimentais de formação e dissociação de hidratos de metano a 6000 psi.

	Experimento				Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4		
T_{for} (°C)	17,4	15,7	16,2	16,4	16,425	0,714
T_{dis} (°C)	25,3	25,4	25,3	25,2	25,3	0,081

O desvio absoluto entre a média das temperaturas de dissociação experimentais e a simulada foi de 0,6 °C. Além disso, os ensaios de hidratos, com objetivo de se obter a temperatura de equilíbrio, mostraram ter repetibilidade, com desvio padrão de 0,081 °C.

Já as temperaturas de formação não mostraram um padrão de repetibilidade, com alto desvio padrão, de 0,714 °C, mostrando a natureza estocástica do fenômeno de formação do hidrato.

Em um dos ensaios realizados foram registradas imagens dos fluidos de processo antes e após a formação dos cristais (Figura B.2). Nota-se que houve formação de um bloco de hidrato na interface gás/líquido e este se espalha por todo o comprimento da célula. Em um duto/tubulação, neste ponto haveria bloqueio da linha e impedimento do escoamento dos fluidos.

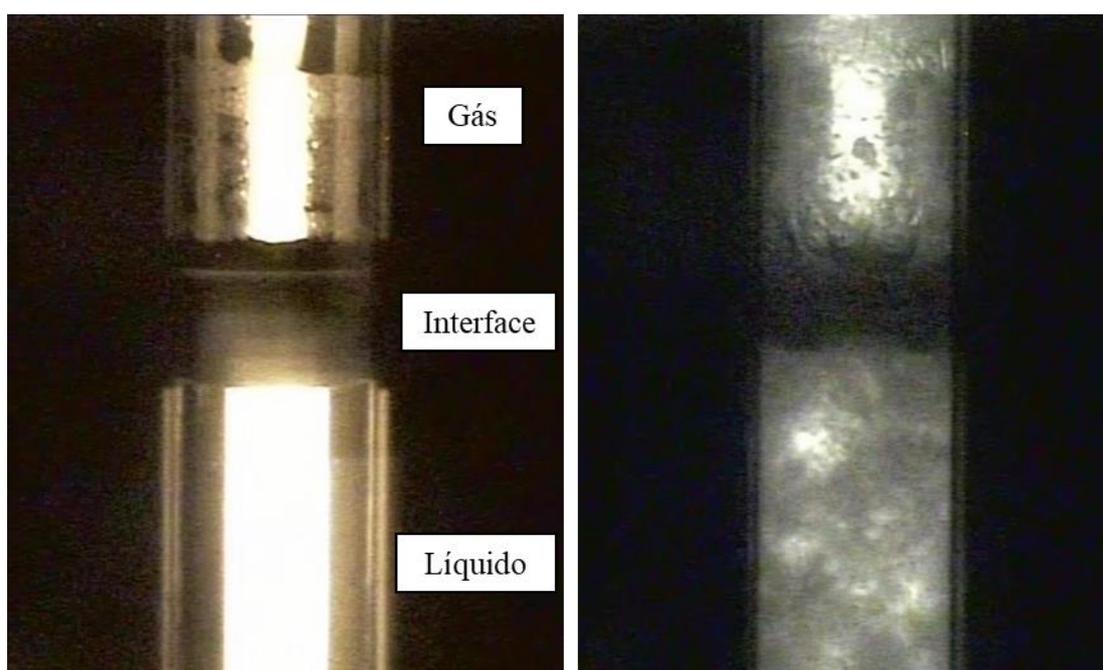


Figura B.2: Fluidos de processo e formação de hidratos no aparato experimental (A).

Em um dos ensaios, também foi registrada a dissociação do hidrato, para diferentes temperaturas (Figura B.3). Nota-se que o hidrato diminui de tamanho rapidamente, assim que começa seu processo de dissociação, sendo que para a última temperatura registrada, ele desaparece completamente do sistema.

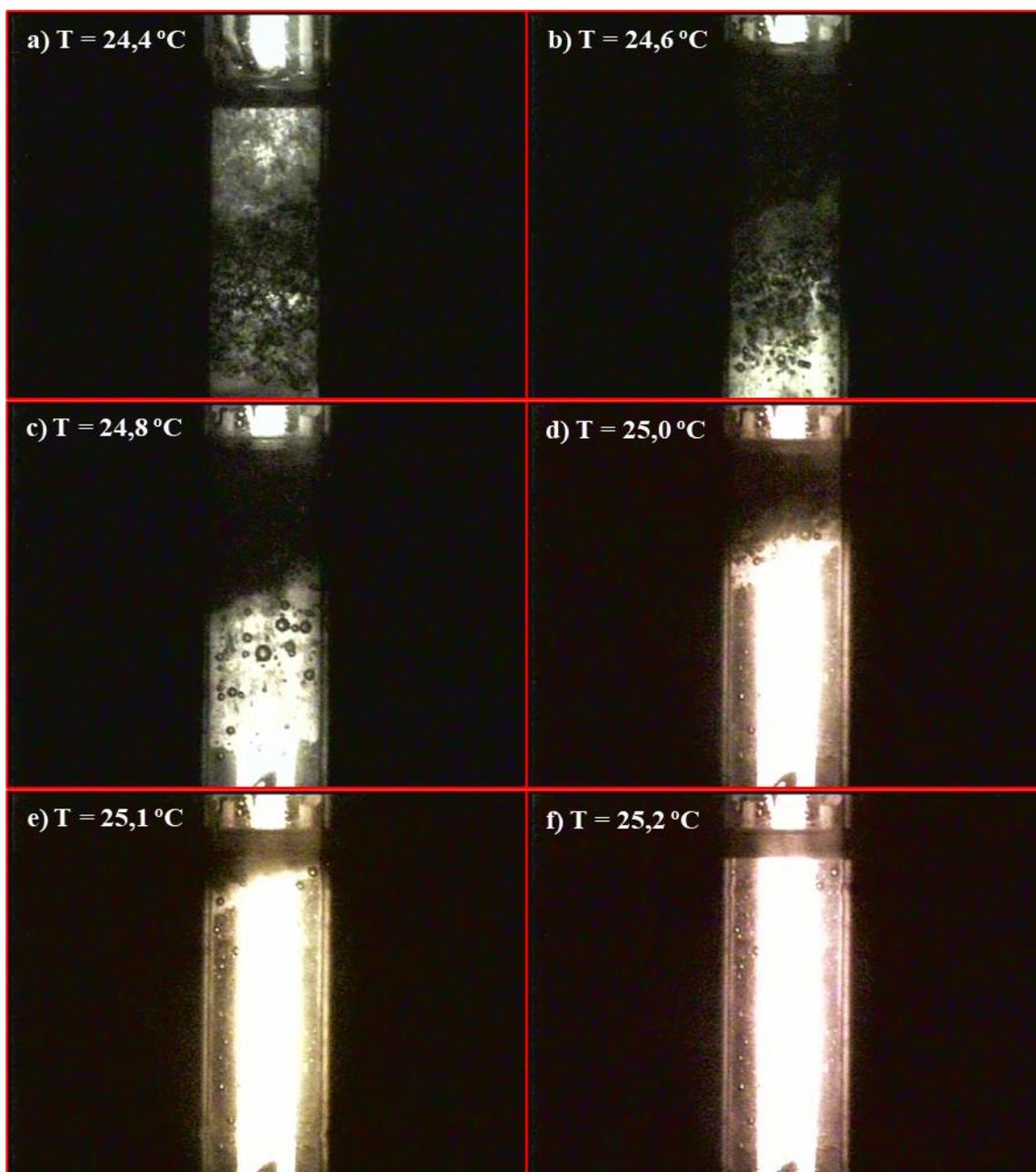


Figura B.3: Etapas de dissociação do hidrato no aparato experimental (A).

O último ensaio foi realizado de maneira estática (sem mixer), com taxa de resfriamento de 2 °C/h. Não foi detectada a formação de hidrato, mesmo alcançando a temperatura de limite operacional mínima do aparato (15 °C). Reforçando o papel que o mixer tem para auxiliar no processo de dissolução do gás na fase aquosa, aumentando o número de

colisões moleculares e auxiliando a superar a barreira de energia de ativação requerida para a formação de hidratos.

Por conta de a temperatura mínima operacional do aparato experimental (A) ser 15 °C, não houve prosseguimento de ensaios experimentais neste sistema, para pressões abaixo de 6000 psi e aplicação de inibidores termodinâmicos, visto que eles iriam diminuir ainda mais as temperaturas de formação e dissociação dos hidratos.

ANEXO A – Paper: “Gas Hydrates in Offshore Hydrocarbon Exploitation: Review and Case Analysis”



19th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering
November 06th-10th, 2022, Bento Gonçalves - RS - Brazil

ENC-2022-0270

GAS HYDRATES IN OFFSHORE HYDROCARBON EXPLOITATION: REVIEW AND CASE ANALYSIS

Hariel Udi Santana Mendes

Paulo Roberto Ribeiro

Nilo Ricardo Kim

José Ricardo Pelaquim Mendes

University of Campinas, Campinas-SP

h263146@dac.unicamp.br

ribeiro@fem.unicamp.br

nilo@cepetro.unicamp.br

jricardo@fem.unicamp.br

Nara Angélica Policarpo

University of São Paulo, Santos-SP

npolicarpo@usp.br

Abstract. Gas hydrates are ice-like crystalline solids formed when gas molecules are trapped by water molecules in a low-temperature, high-pressure environment. In the exploratory industry of offshore oil and gas wells, there is hydrate formation evidence in drilling, logging, formation testing, completion, and well intervention activities, causing huge losses and delays for the companies operating these fields. In this work, a literature review was carried out on the industry cases where there was evidence of that issue in exploitation activities. The main causes for the hydrate formation in each of these cases and the consequences that occurred were commented on. To better discuss hydrate prevention techniques during well drilling, a phase behavior software was used, which provides hydrate equilibrium curves using thermodynamic inhibitors in drilling fluids. In addition, a description was carried out of the main techniques used for hydrate dissociation after it was formed: hydrate inhibitors circulation, depressurization through nitrogen circulation to relieve hydrostatic pressure, and assembly of a special column for hydrate jetting and removal.

Keywords: Gas hydrates, offshore exploitation, hydrate prevention, hydrate dissociation, drilling fluids.

1. INTRODUCTION

In recent years, the oil industry has been challenged to exploit oil and gas fields in complex areas, as in the case of deep and ultra-deepwater depths. In those places, environmental conditions on the mudline (high hydrostatic pressure up to 4,000 psi and low temperatures close to 4°C) might promote the hydrate formation, rigid ice-like structures that trap gas molecules, as natural gas and their components: methane, ethane, propane, and carbon dioxide (Hale and Dewan, 1990).

Two phenomena occur in the hydrate formation: hydrate nucleation, which is a stochastic and microscopic process and is characterized by the growth of small agglomerates of water and gas; and hydrate growth, in which the development and multiplication of stable nuclei occur. The stochastic nature of the formation process is a result of the degree of metastability, that is, the ability of a non-equilibrium state to remain for a long period. In the metastable zone, between the thermodynamic spinodal curve and the hydrate equilibrium curve (Fig. 1), the system still does not have enough energy to overcome the entropy/enthalpy barrier for the creation of critical-sized nuclei, however, depending on the mixing conditions and components composition, the hydrate nuclei could form (Lal and Nashed, 2019). Therefore, the hydrate-free zone is the right side region of the equilibrium curve, which is the workplace for the oil and gas industry, from an operational point of view.

Pressure and temperature hydrate formation conditions may be especially found in drilling activities, mainly in gas kick situations. According to Santos (2006), the following problems could occur during drilling (Fig. 2a): (a) choke and kill lines plugging; (b) wellbore annular space obstruction; (c) drillstring sticking due to the crystal formation along the BOP (Blowout Preventer) region (Fig. 2b); and (d) difficulty in opening and closing the BOP rams. Because of those

problems, drilling operations have to be stopped altogether to remove the gas hydrates, resulting in monetary losses, damage to equipment, and safety issues.

During formation testing activities hydrate could be formed within the test column, throttling the produced fluid flow. That produced fluid often contains formation water and gas with hydrocarbon mixtures from the reservoir, in addition to the completion fluid inside the well. Well intervention situations are using coiled tubing, where there is the hydrate plug formation between the column and the coiled tubing, trapping it and impeding its removal from the well (Fig. 2c). This same problem might occur during cable logging, with the cable becoming trapped and making its release impossible. There is also the hydrate formation possibility in the wellhead during its cleaning for completion or after a perforation operation.

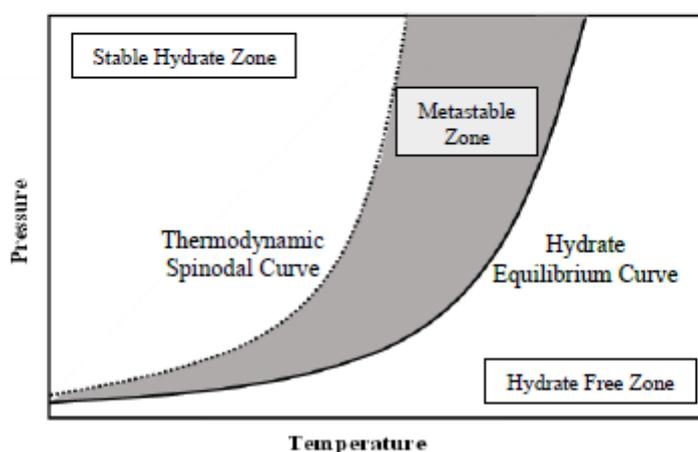


Figure 1. Hydrate phase envelope.
 Adapted from: Lal and Nashed (2019).

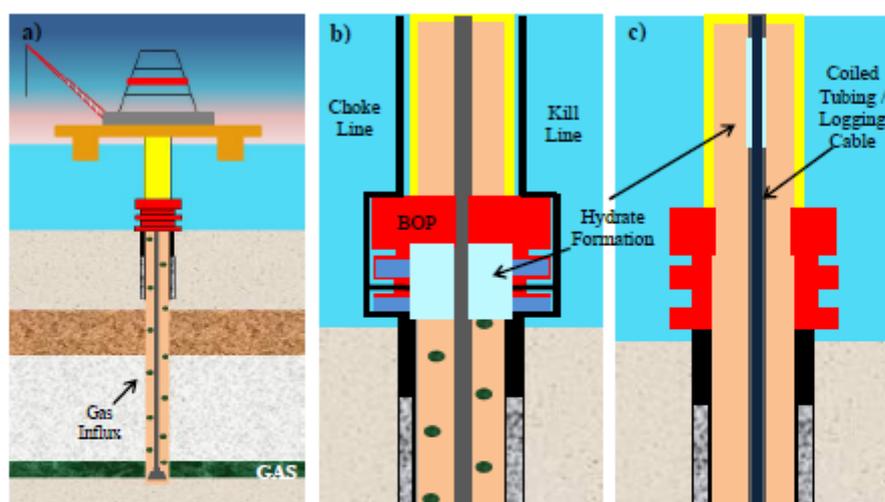


Figure 2. a) Gas kick during an offshore well drilling operation; b) Hydrate formation in the BOP region during drilling; c) Hydrate plug between column and coiled tubing/logging cable during formation testing.

The objective of this work was to identify the cases in the oil exploration and production industry where there was hydrate formation evidence in drilling, logging, formation testing, completion, and well intervention activities. Prevention techniques for hydrate inhibition in well drilling activities were examined, through simulations in a phase behavior software that applies thermodynamic equations of state. The causes and consequences of hydrate occurrence in the other situations were described and the hydrate dissociation/removal techniques in these cases were examined.

2. LITERATURE REVIEW

Barker and Gomez (1989) were the first to report hydrate incident cases during two wells drilling in geographically separated areas. The first case was from a well located at 350m water depth on the USA West Coast, where the seafloor temperature was 7°C. The second well was located in the Gulf of Mexico at 945m water depth and 4°C mudline temperature. In both cases, gas kicks were detected, which resulted in choke and kill lines blockage. In the second case, BOP issues arose due to ram obstruction.

Peavy and Cayias (1994) exhibited the project stages for three gas wells completions in deepwaters up to 640 m in the Gulf of Mexico. The temperature on the seafloor varied between 7°C and 13°C. Even with the project being implemented, there was a failure in a hydrate inhibition injection pump in one of the wells, which caused the hydrate formation at the wellhead.

Davalath and Barker (1995) reported a hydrate blockage formed within a formation test column in a well at 181m water depth, located in a South America offshore area, with a 7°C seabed temperature. During pulling out the downhole wireline pressure gauges, there was a blockage due to the crystal formation. In an attempt to pull the wireline, the cable was broken. A fishing assembly was set up to retrieve the wireline tools and it was also stuck due to other hydrates formed above the subsea BOP.

Reyna and Stewart (2001) described a case of 244m long hydrate plug formation inside a well testing column, used to perforate a well, in the seafloor region, when the temperature was -0.2°C. The well located in deepwater (838 m) on the UK Atlantic Margin, Shetland Islands West, was perforated using Tubing Conveyed Perforating (TCP) guns. During a well clean-up attempt, a production flow rate drop was identified. The authors assigned the fact to the poorly well cleaning during the flow black period.

Lage et al. (2002) presented the gas influx events during an exploratory drilling in the Espirito Santo basin - Brazil, at 1,286 m water depth. Several inflow events were detected which resulted in the choke and kill lines hydrate plugging, impairing well control procedures.

Barros Filho et al. (2004) faced a hydrate situation during a well formation evaluation, in the offshore Sergipe-Alagoas basin at 1,164 m water depth. After the test end, when the electric logging cable was pulling up from the well, it got stuck close to the subsea well-test tree (SSTT), due to the hydrate. It was found that the reverse circulation was also prevented and that the formation test column withdrawal under operational safety conditions could not be carried out.

Freitas et al. (2005) had problems with hydrates during a formation test carried out at 1,402 m water depth in the Espirito Santo basin - Brazil. During the drill stem test (DST), after pre-flow 11 h, it was noticed that the pressure was stabilizing and that the flow rate was reducing, indicating hydrate formation. To prevent this problem, they opted to run a coiled tubing (CT) for hydrate inhibitor injection at a high flow rate. The CT was lowered to a certain depth, but during its withdrawal, it became stuck due to a massive hydrate agglomeration, preventing its retrieval.

Arrieta et al. (2011) reported a case during a gas well testing operation located in Mexico at 1,735 m water depth, and approximately 4.2°C mudline temperature. A DST column was assembled with a packer and tubing-conveyed perforating (TCP) gun. The column was run into the hole, and after the packer was set, a CT injector was rigged up. The well was perforated without any problem and the injector was lowered into the well to perform jet lifting with nitrogen. After some time, diesel was also pumped through the tubing. When trying to pull the CT out of the hole, it was trapped by a massive hydrate plug at the mudline.

Assis et al. (2013) presented another hydrate blockage case within a column during a choked DST with very limited drawdown. This case was in Campos Basin - Brazil, at 2,788 m water depth. During the formation test, wellhead pressure and flow rate drop were observed, indicating a hydrate event. That plug was formed in the riser region, between the surface and the wellhead and it was 83 m long.

Hamid (2013) faced an issue with hydrates in Canada when carrying out a CT operation in a tight gas producer well, with high water cut. After the perforation of two intervals, isolated by a retrievable bridge plug, it was made a CT intervention operation, to pull out the bridge plug isolating the perforations set, and commingle production from both intervals. Hydrates trapped the CT when it was pulled out from the hole.

3. CASE ANALYSIS

For hydrate formation in drilling activities, the occurrence cases will be described and a hydrate prevention analysis will be carried out, by simulations using a phase behavior software of hydrate equilibrium, through thermodynamic equations of state. Regarding the hydrates occurrence during completion activities, formation testing, or well intervention, the cases will also be described and the main remediation techniques used in each one of them will be highlighted.

3.1 Drilling activities

In case 1 of Barker and Gomez (1989) the main causes for the hydrate formation that clogged the choke and kill lines were: i) seabed low temperature (7°C); ii) gas influx from a 2,362 m depth sand; iii) high density of the kill mud (14.2 lbm/gal), which was pumped 3,100 psi surface pressure; iv) lack of sufficient hydrate inhibitors in the mud. To unplug the choke and kill lines, were applied pressure surges at the surface, but were unsuccessful. They had to make cementing operations to secure the wellbore and recover the BOP from the sea bottom to hydrate dissociation in the rig.

To analyze this case, it is necessary to understand the system operating pressure and temperature. To calculate the fluid hydrostatic pressure in the BOP region (P_{BOP}), Eq. (1) can be used.

$$P_{BOP} = 0.1704 * \rho_{mud} * WD + P_{SUR} \quad (1)$$

where P_{BOP} is the BOP pressure (psi), ρ_{mud} is the drilling fluid density (lbm/gal), WD is the water depth (m), and P_{SUR} is the surface pressure (psi).

For this case, the calculated operating pressure on the BOP was 3,946.9 psi. With the operational information, simulations might be performed by a phase behavior software (Multiflash, Version 7.1) using the van der Waals and Platteeuw model, combined with the Cubic-plus-Association equation of state with electrolytes, to evaluate different scenarios. However, it is worth mentioning that simulations were not performed with the drilling fluid complete composition, a simplified analysis was performed to try to get closer to what was reported in the field by the authors.

Figure 3 illustrates the methane hydrates equilibrium curves simulated with the aid of the software, for drilling fluid situations without the use of hydrate inhibitors and with the most common thermodynamic hydrate inhibitors (THIs): sodium chloride (NaCl), monoethylene glycol (MEG), triethylene glycol (TEG), and methanol. The glycerol effectiveness as a hydrate inhibitor was also tested, since it promotes other advantages for the drilling fluid, such as fluid weight increase, with fewer solids addition; avoids salts solubility and clays swelling; it is biodegradable; and possesses low toxicity level (Correa et al., 2017). The simulations were carried out considering a mass fraction of 5% of NaCl (concerning the water-based fluid mass), entering as a water-based drilling fluid constituent, since the salt is a weighting agent for the fluid and also prevents shales swelling, but a large amount of salt in the mud could affect its rheological properties (Caenn et al., 2011).

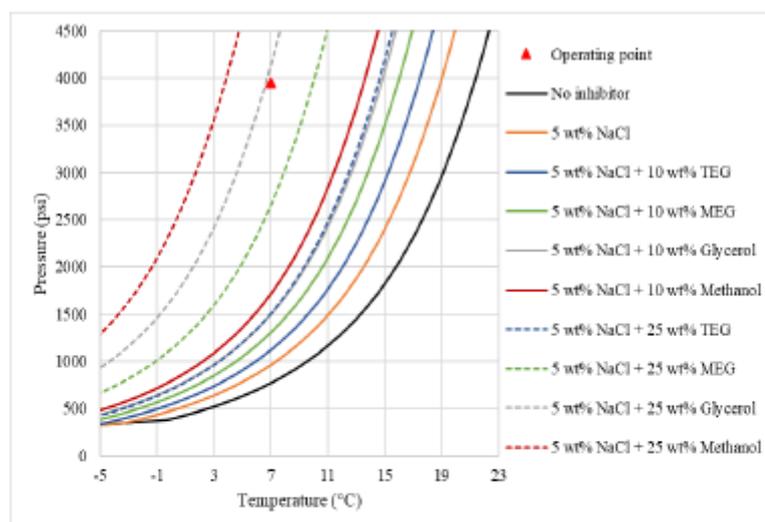


Figure 3. Barker and Gomez (1989): Case 1 - Simulated methane hydrates equilibrium curves in drilling fluids.

Inhibition by organic solvents, such as methanol, glycols, and glycerol, is attributed to the presence of the hydroxyl group (OH⁻), which interrupts the activity of water via hydrogen bonding ability with water molecules. Salts are also induced by this behavior due to ions' presence, resulting from the Coulombic effect, in which positively charged particles (cations) and negatively charged particles (anions) overcome the hydrogen bonds present among water molecules. Increasing the THIs concentration implies a greater break between the hydrogen bonds of the water with the gas, which causes a shift to the left of the hydrate equilibrium curve (Lal and Nashed, 2019).

For the operational point to be outside the hydrate envelope, fluids containing 5 wt% NaCl + 25 wt% Methanol or 5 wt% NaCl + 25 wt% Glycerol were needed, according to the simulations performed. The liquid/gas simulated composition was 80 mol% of drilling fluid and 20 mol% of gas inside the well.

In case 2 of Barker and Gomez (1989), the causes were: i) low seabed temperature (4°C); ii) gas kick occurred during drilling at 2,340 m; iii) lack of hydrate inhibitors in the drilling fluid. To unplug the choke and kill lines, there were applied pressure surges at the surface but were unsuccessful. Through neutron decay and unfocused density logging, hydrate evidence was obtained in the casing and drillstring annulus, below the BOP, and in the annulus between the riser and drillstring, above the BOP. To ensure the well safety, perforation and cement squeezing were carried out to isolate the open well from the cased well.

Then, a 2½" tubing was run to circulate heated freshwater mud (43°C) in the drillstring/riser annulus, dissociating part of the hydrate from that region. To hydrate removal below the BOP, it was necessary to perforate the drillstring about 122 m above the annular gas/liquid contact and hot mud was circulated, through a CT lowered into the drillstring. Another three sets of shallower perforations were performed to dissociate all hydrate from the annulus. To remove the crystal at the BOP and the choke and kill lines, it was necessary to withdraw the BOP.

For this case, drilling fluid densities, surface pressures, or shut-in casing pressure (SICP) were not provided. Therefore, three different situations were analyzed: $P_{BOP} = 2,500$ psi, $P_{BOP} = 3,500$ psi and $P_{BOP} = 4,500$ psi, for some drilling fluid compositions without and with hydrate inhibitors. The formation gas composition sample was informed and used to simulate natural gas hydrates equilibrium curves (Tab. 1).

Table 1. Recovered gas composition during well control events reported in case 2 of Barker and Gomez (1989).

Component	mol%	Component	mol%
N	0.37	iC ₄	0.73
CO ₂	0.19	nC ₄	0.69
C ₁	86.73	iC ₅	0.23
C ₂	5.88	nC ₅	0.20
C ₃	3.60	C ₆₊	1.38

The simulations indicated that for each of the three situations analyzed, a larger inhibitor amount would be necessary to provide a total hydrate inhibition according to the operational needs, concerning case 1, due to the lower temperature and reasonable amounts of ethane and propane that favor hydrate formation.

In two of the three cases, $P_{BOP} = 2,500$ psi and $P_{BOP} = 3,500$ psi, a composition of 5 wt% NaCl + 50 wt% Glycerol would be sufficient to prevent hydrate development in the BOP region. While considering pressures up to 5,000 psi, the inhibition would be achieved with 5 wt% NaCl + 35 wt% Methanol in the drilling fluid or 5 wt% NaCl + 50 wt% MEG. These simulations were also performed considering the composition of 80 mol% of drilling fluid and 20 mol% of gas inside the well. Figure 4 shows the hydrate equilibrium curves for natural gas in situations without and with the use of some inhibitors and the operational points chosen for analysis.

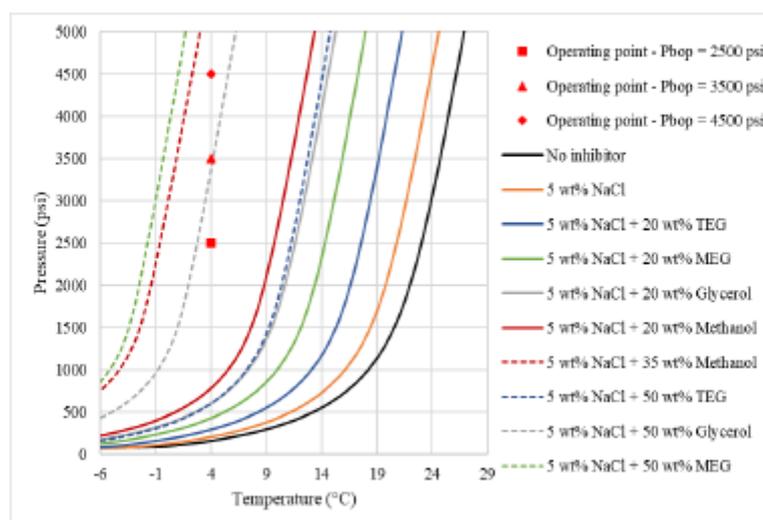


Figure 4. Barker and Gomez (1989): Case 2 - Simulated natural gas hydrates equilibrium curves in drilling fluids.

During the ESS-107 well drilling, reported by Lage et al. (2002), two inflow situations affected the activity. This well was drilled without any problems until the end of phase 12½". The 9" casing was set at 3,804 m and a formation integrity test was performed with a result of 13.8 lbm/gal. Phase 8 ½" drilling started with an 11 lbm/gal water-based drilling fluid. At a depth of 4,719 m, already with an 11.3 lbm/gal mud, a sudden increase of 10 bbl in the mud tanks

and a drop in pump pressure of 250 psi was noticed, indicating a gas kick. The well was closed and well control was initiated using the driller's method, increasing the fluid weight to 12.5 lbm/gal. However, a few days after the well control attempts, the kill line became clogged due to hydrate formation. To unblock it, it was necessary to increase the line pressure to 8,500 psi, in stages of 1,000 psi.

The second inflow occurred during drilling from 4,719 m to 4,826 m, coming from an overpressure sandstone reservoir, after increasing the fluid weight to 13.7 lbm/gal, both choke and kill lines were blocked by the presence of hydrate. Even with the pressure increasing in the lines to 9,000 psi, it was not possible to unblock them. Because it was no longer possible to circulate fluid in the well due to both choke and kill lines being blocked, a temporary well abandonment was planned by a cement plug set. After this operation, the BOP was removed from the seabed, and maintenance was carried out. The lines were unblocked, but no plugs were found, which is assumed that the obstruction cause was hydrate that was dissociated after the BOP removal from the seabed to the surface.

The main causes that were responsible for that issue during the drilling were: i) the seafloor low temperature in the region, of 4°C (Bergmann, 2011); ii) two gas influxes caused by the swap-out process between the wellbore and the reservoir in 4,719 m – 4,789 m and an overpressure sandstone reservoir from 4,790 m to 4,826 m; iii) use of water-based drilling fluid without hydrate inhibitor or with insufficient hydrate inhibitor; iv) high hydrostatic pressure of the fluid due to its high weight to kill the influx (12.5 lbm/gal in the first well control and 13.7 lbm/gal in the second well control). Drilling was expected to be completed in 70 days during the planning phase. Due to the problems that arose, it was only completed in approximately 155 days, consequently, delaying 85 days.

Three situations of choke and kill lines hydrate occurrence were reported, in chronological order. Table 2 summarizes the drilling fluid properties and pressures that caused this problem. To calculate the pressure in the BOP region (P_{BOP}), an equation similar to Eq. (1) was used, but with the use of SICP instead of P_{SUR} .

Table 2. Pressures that caused hydrate formation in the BOP region for the events reported in Lage et al. (2002).

Situation	SICP (psi)	ρ_{mud} (lbm/gal)	P_{BOP} (psi)
(1)	250	12,5	2989,18
(2)	400	13,7	3402,14
(3)	200	13,7	3202,14

For a composition of 80 mol% of drilling fluid and 20 mol% of gas inside the well, Fig. 5 presents the methane hydrates equilibrium curves for drilling fluid formulations with some inhibitors. It was noticed that the addition of 5wt% NaCl + 25wt% MEG/Glycerol/TEG was not sufficient to stay out of the hydrate envelope. Formulations containing 5 wt% NaCl + 25 wt% Methanol, 5 wt% NaCl + 30 wt% Glycerol, 5 wt% NaCl + 35 wt% MEG or 5 wt% NaCl + 65 wt% TEG would be required in this case to provide the required inhibition under operating pressures and temperatures.

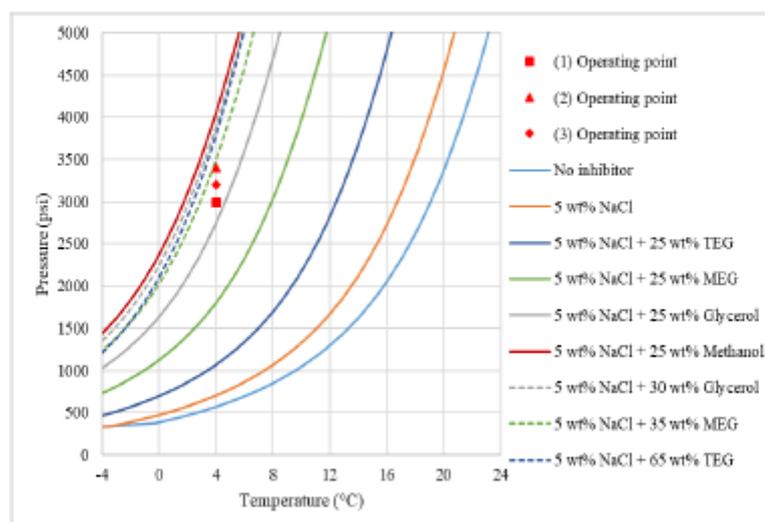


Figure 5. Lage et al. (2002) - Simulated methane hydrates equilibrium curves in drilling fluids.

Among the hydrate event cases in drilling activities, it was noted that water-based drilling fluids without inhibitors are favorable to hydrate formation in the offshore environment. It was recommended the use of phase behavior software to help with the best techniques that might be used to prevent the phenomenon. It was observed that methanol has the

greatest potential to inhibit hydrates, but its use on platforms must be carried out with care, as it could form explosive atmospheres at low temperatures, for having low vapor pressure and flash point, it is highly flammable, requiring special storage tanks on offshore rigs and good planning for logistics and transport to avoid possible spills, and very toxic to humans if there is inhalation or contact (National Center for Biotechnology Information, 2022).

One of the alternatives that could be used is glycols, but the glycerol application showed better results, for the same percentage by mass, according to the phase behavior software used in both cases the simulations were performed considering only methane as the influx gas. The use of synthetic fluids is preferable in an environment favorable to hydrate formation, as they have the power to inhibit and minimize the problem.

Interesting work has been performed about hydrate management, in which hydrate crystals are allowed to form, but the apply of antiagglomerants prevents their particles from aggregating and they can be transported through a flowable hydrate slurry (Kakitani et al., 2019). That slurry formed in the drilling fluid could be considered a time-dependent elastoviscoplastic material with higher apparent viscosity, statically stronger than under dynamic conditions (lower yield stress) and with a more fragile structure, which reduces its yield strain (Mullsted et al., 2021). However, new techniques and protocols for flow startup and steady flows of the hydrate slurries in water-based drilling fluids need to be studied.

After choke and kill lines hydrate clogging or hydrate development in BOP rams, preventing them from opening or closing, the hydrate removal is very difficult, as shown in the cases in this section, requiring the temporary well abandonment and BOP recovery to hydrate dissociation at the surface, resulting in lost time several days to perform this procedure.

3.2 Well completion activities

Wellhead hydrate formation, described by Peavy and Cayias (1994) was mainly due to the low temperatures in the mudline (7-13°C). Another factor that caused this problem was the failure of an inhibitor injection pump during the activity. Non-productive time of 13 days was required to remove the gas hydrate. The project in the other two wells worked well, without hydrate presence. Three organic inhibitors were tested as hydrate inhibitors: methanol (but with limited use because of its flammability); MEG, which did not cause precipitate problems with the brines (calcium bromide and calcium chloride) used as the completion fluid; and isopropanol (IPA), used in all of the acid stages. These inhibitors were injected above the Subsea Test Tree, through injection lines that allowed a 4 gal/min flow rate.

For a good hydrate inhibition project during well completion some steps must be considered: a) one must know the operating pressure near the wellhead and produced fluids temperature history of the, using a transient simulation wellbore temperature program; b) calculation of hydrate equilibrium conditions, knowing the gas composition and water production rate, using phase behavior software; c) choosing the inhibitor type to be used and its required amount; d) pump selection for inhibitors injection, depth and lines diameter (two lines are generally chosen, one installed in the subsea tree and the other below the seafloor to mitigate the possibility of hydrate formation downhole); e) material type for lines (sufficient to withstand collapse and burst pressures), valves and accessories (with elastomeric seals compatible with the inhibitor type to be used); f) thermal insulation around the tubing string, reducing heat losses to the environment, near and above the seafloor; g) salt precipitation, since the presence of alcohols, such as methanol or MEG, generally decreases the most inorganic salts solubility in water, and these salts could be present in the formation water or in the completion fluids.

3.3 Formation test activities

In the case reported by Davalath and Barker (1995), even at a low 181 m water depth, the seafloor temperature at this location was 7°C. There was a lack of hydrate inhibitors during the production test. The water cut detected during the production of 15 h was 6%. After the shut-in period (it lasted 25 h), two problems occurred: i) in an attempt to recover downhole wireline pressure gauges, they were blocked by hydrates inside the tubing string, and when pulling the wireline, it broke; ii) to try to dissociate this hydrate near the surface, glycol was poured into the column and a fishing assembly was run in the tubing to retrieve the wireline tools, however, while pulling the fishing assembly out of the hole, it was trapped probably by hydrates formed above subsea BOP.

The following actions were taken to handle those problems: i) an attempt was made to hydrate dissociation by circulating heated seawater for several days, but the heat loss that occurred from the riser to the sea was extreme and did not allow the hydrates to dissociate; ii) increase in pressure up to 7,000 psi to try to break the hydrate and push it to the bottom of the well, but increasing pressure on the hydrate only makes it more stable, which did not work either; iii) coiled tubing string application stripped inside the tubing string and 79°C MEG circulation, which managed to dissociate the hydrate plugs. After those events, production test operations were able to continue, but more than 13 days were lost due to this issue.

During the cleanup period, in Reyna and Stewart (2001), the main reasons that led to the hydrate formation were: i) water production higher than expected (there was a water invasion from outside the production range due to poor primary cementation in the production liner); ii) the seafloor temperature was -0.2°C, and its rapid heat transfer caused

the maximum flowing temperature recorded at the SSTT to be 7.8°C, much lower than expected (13.3°C – 18.3°C); iii) lack of sufficient hydrate inhibitor (estimates performed later indicated that the methanol injection rate should have been 5 times higher than the 1.5 L/min rate that was applied).

CT was applied to remove the hydrate from the string, circulating a fluid containing 25% BV glycol and 75% BV brine. This fluid was heated by applying a closed-loop system with a steam heater to temperatures ranging from 37.8°C to 52.2°C on its return to the surface. Surface backpressure (1,000 psi) was also maintained to prevent damage to equipment as the hydrate dissociates and releases small pieces. The hydrate top was located at approximately 518.2 m and its jet washing took place at 673.9 m. At this depth, it was necessary to change the jetting BHA (Bottom Hole Assembly) for a milling one, since this was the most consolidated hydrate section. The hydrate base was located at 824.5 m. After those operations to remove the obstruction, it was possible to proceed with the formation test.

In Barros Filho et al. (2004), well conditioning was performed with 10.8 lbm/gal drilling fluid. The perforation was carried out in the production range from 3,674 m to 3,682 m and the well was equipped for formation testing. During the test, this well produced gas and condensate with 52° API, however, the water present in this fluid was not detected in the drilling rig, but it is believed that there could be a small water content. After the second static period, which lasted 12 hours, during the logging cable removal, it was arrested at 1,257 m, near the SSTT head.

The actions implemented to remove the hydrate plug were: i) to relieve the pressure above the plug (to take it out of the hydrate envelope), the fluid was replaced for nitrogen; ii) logging cable tensioning and n-paraffin circulation with CT, jetting the hydrate; iii) drilling fluid circulation through the booster line above the BOP, and methanol and butyl glycol injection through the chemical line.

In Freitas et al. (2005), two formation tests would be carried out in the well, at two different intervals, and an injectivity test. The first formation test and the injectivity test went without any problems. In the second formation test, more water was produced than expected and the cleaning was not effective, even with ethanol injection at a 220 L/h flow rate. After a pre-flow of 11 hours, the pressure was stabilizing and reducing the fluid flow that was being produced, indicating hydrate formation. To increase the ethanol injection flow rate, as SSTT limited this injection to 300 L/h, it was decided to run a CT in the well. The CT was positioned at 1,360 m, finding resistance between 1,087 m and 1,294 m and the total ethanol injection rate reached 650 L/h. This circulation took place for a few hours, with no blockage sign, but the flow had to be interrupted due to a leak in the CT near the injector.

It took 29h for repair and the CT was repositioned to 1,742 m, resuming the ethanol flow. After 50 min, the pressure began to drop and it was decided to remove the CT from the well. The tube became stuck when it reached 1,607 m, due to the hydrate formation between the annulus of the test string and the CT. The first strategy to combat this issue was based on thermal methods. Hydrate simulation software was used and for the 1,885.5 psi operating pressure, the hydrate dissociation temperature was 20°C.

The following actions were taken: i) hot fluid injection (50°C) at 2,300 psi pressure on the surface and 0.4 bbl/min flowrate for two days and 30,000 lb over pull application, without success; ii) temperature increase from 50°C to 70°C and circulation for three days, without result; iii) reactant fluids use: NaNO₂ (sodium nitrite) and NH₄Cl (ammonium chloride), to try to increase the temperature to 140°C in two attempts of 30 minutes each, without success; iv) annulus depressurization, using a chemical cutter to cut the CT approximately 50 m above the hydrate top. Then nitrogen was injected to completely remove the completion fluid. After a depressurization of approximately 19 h, the hydrate began to dissociate.

In Arrieta et al. (2011), the main reasons that led to hydrate formation were: i) diesel and brine mixture apply as a cushion before the TCP, which increased the hydrostatic pressure; ii) there was liquid segregation/accumulation during the cleanup period, due to the restricted flow rate; iii) water production greater than anticipated during the cleanup period, made the glycol injection insufficient for hydrate inhibition; iv) the CT restricted the flow area and increased the hydrostatic pressure.

The actions taken to remove the hydrate plug and its consequences were: i) tension applied to the CT top up to 32,000 lbf and 7,360 psi: did not work; ii) kill the well by pressurizing the annulus to 4,100 psi to open the rupture disk (RD) valve (RD was set to 4,000 psi): RD valve could no longer be closed; iii) brine injection 77 bbl, 1.27 g/cm³ with 10% glycol at 110°F (43.3°C) through the CT: partially dissociated the hydrate near the CT wall; iv) hot brine injection with 10% glycol at 2,000 and 6,500 psi: ineffective; v) CT perforation with explosives to define the hydrate plug top by using reverse circulation: the hydrate top was found below 750 m; vi) glycol displacement 15 bbl: unsuccessful attempt; vii) nitrogen circulation to relieve hydrostatic pressure above the hydrate top: after 4h, the hydrate started to dissociate and the gas burned at the flare; viii) 35,000 lbf steady application of tension on the CT; ix) nitrogen injection processes through reverse circulation and tension application: after 11 days, there was a partial CT movement; x) the CT was perforated at 875 m: more hydrate dissociated and burned; xi) CT perforation at 1,780 m, below the hydrate plug: trapped gas found and injected into formation by bullhead; xii) 1,400 psi pressure applied to the annulus: upward force generated on the CT that helped in its release with drag 6,000 lbf.

After those operations, the entire CT was recovered. There was also retrievable packer release and the coiled-tubing lift-frame injector was laid down. It was possible to change the well fluid. The string was removed until 2,645 m, but gas was still present due to hydrate dissociation. The CT and lift frame were reinstalled to remove this remaining

hydrate. The CT was run in the hole with a 2.3'' bit, a 1-11/16'' mud motor, and a 1.37 synthetic drilling fluid. With no further gas problems in the well, the DST could be pulled out.

In Assis et al. (2013), to solve the hydrate problem within the DST string, the CT Company proposed to the Operator a high-pressure rotating nozzle (HPRN) application, together with the CT and an oil-based mixture combined with a hydrate inhibitor. The main advantages of applying HPRN are the possibility of cleaning the entire well (360°), jetting control, rate of penetration (ROP) control, and nonmetal cutting or gridding action, resulting in minimal damage to completion installations. To optimize the jetting head and nozzle selection performance, according to the well conditions and surface pressure limitations, jetting hydraulics modeling was performed. The CT equipped with the HPRN was run in the well using a MEG/oil-based fluid composition, 25/75 by volume. The hydrate top was located at 1,715 m and with an average 68.5 ft/h ROP it was possible to remove the hydrate in 4 h at 0.8 to 0.9 bbl/min fluid pump rate (its base was located at 1,798 m). The total intervention time was 86 h (approximately 3.5 days), including rig up, operations, and rig down.

It is observed that when there was hydrate formation inside string during formation testing, the most effective ways to remove were the application of the special column using CT for jetting or milling the hydrate, combined with fluids containing hydrate inhibitors. The most critical cases analyzed were hydrate blockages that trapped the CT or logging cable. For those situations, the most effective techniques are the attempt to locate the hydrate top through perforations and reverse circulation. Once this point is located, depressurization using nitrogen for hydrate dissociation is recommended. Washing the hydrate top employing a hot fluid is ineffective, since the heat loss that the fluid will have along the riser until it reaches the hydrate top is very high, due to the low temperatures reached by seawater. In addition, pressure increases most of the time are also inefficient as they make the plug even more stable.

3.4 Well-intervention activities

In Hamid (2013), the wellbore was a tight gas producer with high water cut, S-shaped deviated, completed with 5½'' production casing and casing shoe at 3,440 m. A retrievable bridge plug set at 3,000 m isolated the two perforated zones. The intervention operation consisted of bridge plug recovery through a CT. When the CT was run in the hole, a first plug hydrate was found at 358 m and dissolved with methanol pumping for 60 min. The bridge plug top was reached at 3,000 m and started to be pulled out. Close to the surface, the CT was stuck several times and after pulling and slacking attempts it was released in 90 min, however, several column components were defective: the overshot cracked, the CT pipe had a permanent deformation in a helical profile, and its portion above the coil connector was bent and parted. The further analysis performed defined that the excessive over pull activated the jarring assembly, this upward jarring force coupled with the hydrate plug applied upward acting compressive force, approximately three times greater than the catastrophic buckling limit (CBL), which caused this catastrophic bending of the tube.

4. CONCLUSIONS

There are several cases in the industry where there was hydrate formation in different oil and gas wells exploitation phases. In drilling, it is important to act preventively, through hydrate inhibitors application when working with water-based drilling fluids. Synthetic-based fluids are also recommended, as they minimize this type of problem.

It is advised the use of software that provide hydrate equilibrium curves, based on certain known information, such as the composition of the gas and the drilling fluid, for better support of the techniques to be used for prevention. Currently, the most effective inhibitor is methanol, but its flammability risk, especially in offshore drilling rigs, and its toxicity level mean that new alternatives are sought for use. As with other alternatives, other alcohols could be applied, such as glycols and glycerol. According to the simulations performed, glycerol showed better inhibition results.

The following aspects should be taken into account in a hydrate inhibition project during well completion: tubing string operating pressure and temperature knowledge; hydrate equilibrium conditions for the produced gas composition; inhibitor type and amount to be applied; injection depth; flow capacity and injection lines material; pipe insulation; and salt precipitation.

For hydrate removal within a formation test column it is recommended to apply special columns using CT for jetting or milling the plug, combined with fluids containing hydrate inhibitors. If CT or logging cable is trapped due to hydrate blockage, the hydrate top must be located through perforations and reverse circulation. Then, depressurized by nitrogen injection. Over-pull attempts are not recommended, as they could cause equipment physical integrity loss.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Division of Petroleum Engineering (DEP) of the Department of Energy (DE) of the School of Mechanical Engineering (FEM) at UNICAMP for their support. Thanks to the Phase Equilibrium Laboratory (LEF) of the Department of Processes and Products Design (DDPP) of the School of Chemical Engineering (FEQ) at UNICAMP for allowing the use of Multiflash. The present work was carried out with the financial support of the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) – Brazil.

6. REFERENCES

- Arrieta, V.V., Torralba, A.O., Hernandez, P.C., García, E.R.R., Maia, C.T. and Guajardo, M., 2011. "Case history: Lessons learned from retrieval of coiled tubing stuck by massive hydrate plug when well testing in an ultradeepwater gas well in Mexico". *SPE Production & Operations*, Vol. 26, No. 04, pp. 337-342.
- Assis, J.V., Mohallem, R., Trummer, S. and Franco, E., 2013. "Hydrate remediation during well testing operations in the deepwater Campos Basin, Brazil". In *SPE/ICoTA Coiled Tubing & Well Intervention Conference & Exhibition*. The Woodlands, Texas, USA.
- Barker, J.W. and Gomez, R. K., 1989. "Formation of hydrates during deepwater drilling operations". *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 41, No. 03, pp. 297-301.
- Barros Filho, A.F., Franco, M.L.A. and Gomes, L.A.Q.M., 2004. "Hydrates removal during the exploration evaluation of the 3-SES-149A well". In *Proceedings of the Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004*. Rio de Janeiro, Brazil.
- Bergmann, J., 2011. "Temperature of Ocean Water". Windows to the Universe. 16 Feb. 2011 <<https://www.windows2universe.org/?page=/earth/Water/temp.html>>.
- Caenn, R., Darley, H.C.H. and Gray, G.R., 2011. *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*. Gulf professional publishing, 6th edition.
- Correa, C.C., Cruz, G.F., Vaz Junior, A.S.L., Araujo, B.S.A., Silva, A.A., Rodrigues, R.A., Lomba, R.F.T and Waldmann, A.T.A., 2017. "Use potential of bioglycerin as a basis for aqueous drilling fluids formulation of oil and gas wells". *Quimica Nova*, Vol. 40, No. 04, pp. 378-387.
- Davalath, J. and Barker, J.W., 1995. "Hydrate inhibition design for deepwater completions". *SPE Drilling & Completion*, Vol. 10, No. 02, pp. 115-121.
- Freitas, A.M., Gaspari, E., Vitullo, L.H.S. and Carvalho, P.R.R., 2005. "Formation and removal of a hydrate plug formed in the annulus between coiled tubing and drill string". In *Offshore Technology Conference*. Houston, Texas, USA.
- Hale, A.H. and Dewan, A.K.R., 1990. "Inhibition of gas hydrates in deepwater drilling". *SPE drilling engineering*, Vol. 5, No. 02, pp. 109-115.
- Hamid, S., 2013. "Engineering Analysis of Coiled Tubing Failure in a Gas Well with Hydrate Plugging". In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. New Orleans, Louisiana, USA.
- Kakitani, C., Marques, D.C., Marcelino Neto, M.A., Teixeira, A., Valim, L.S., Morales, R.E., and Sum, A.K. 2019. "Measurements of hydrate formation behavior in shut-in and restart conditions". *Energy & Fuels*, Vol. 33, No. 10, pp. 9457-9465.
- Lage, A.C.V.M., Silva, P.R.C., Gonçalves, C.J.C., Borges, F.A.T., Mansano, R.B., Imanishi, R.M. and Martins, F.S.B., 2002. "Gas-Influx Events in a Deep Water Exploratory Well: A Field Case History". In *IADC/SPE Drilling Conference*. Dallas, Texas, USA.
- Lal, B. and Nashed, O., 2019. *Chemical additives for gas hydrates*. Springer Nature.
- Muhlstedt, G., Galdino, J.F., Andrade, D.E., and Negrao, C.O. 2021. "Rheological Properties of Hydrate Slurry in the Water-Based Drilling Fluid". *Energy & Fuels*, Vol. 35, No. 13, pp. 10488-10497.
- Multiflash, Version 7.1: KBC Advanced Technologies.
- National Center for Biotechnology Information, 2022. "PubChem Compound Summary for CID 887, Methanol". 06 May 2022 <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>>.
- Peavy, M.A. and Cayias, J.L., 1994. "Hydrate formation/inhibition during deepwater subsea completion operations". In *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. New Orleans, Louisiana, USA.
- Reyna, E.M. and Stewart, S.R., 2001. "Case history of the removal of a hydrate plug formed during deep water well testing". In *SPE/IADC drilling conference*. Amsterdam, The Netherlands.
- Santos, O.L.A., 2006. "Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas". In *Proceedings of the I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás – ENAHPE 2006*. Domingos Martins, Brazil.

7. RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.