

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Investigação dos efeitos do etanol no desempenho de  
inibidores cinéticos de hidratos**

**Bruno dos Santos Renato**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória**

**2017**

Bruno dos Santos Renato

Investigação dos efeitos do etanol no desempenho de inibidores  
cinéticos de hidratos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Química do Petróleo e Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius  
Ribeiro de Castro

**VITÓRIA**

**2017**

# Investigação dos efeitos do etanol no desempenho de inibidores cinéticos de hidratos

Bruno dos Santos Renato

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado em 03/04/2017 por:



---

Prof. Dr. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador



---

Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho  
Universidade Federal do Espírito Santo



---

Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso  
Petrobras  
Examinador Externo

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, março de 2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

Renato, Bruno dos Santos, 1986-  
R394i Investigação dos efeitos do etanol no desempenho de  
inibidores cinéticos de hidratos / Bruno dos Santos Renato. –  
2017. 84 f. : il.

Orientador: Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro.  
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.  
1. Hidratos. 2. Inibidores químicos. 3. Álcool. 4. Gás natural. I.  
Castro, Eustáquio Vinicius Ribeiro de. II. Universidade Federal do  
Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

---

Dedico este trabalho a Deus, à minha família, à Petrobras e a todos aqueles que me apoiaram durante o desenvolvimento das minhas atividades.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, pela vida e por todas as oportunidades que me proporcionou até hoje em minha vida. Gostaria de agradecer também ao meus pais pelo suporte, à minha irmã e meu cunhado pelo apoio e dicas e à minha esposa por todo apoio durante estes anos.

Agradeço a todos os professores e colegas da UFES que participaram e contribuíram para o meu aprendizado e tornaram possível a realização deste trabalho. E por fim agradeço à Petrobras e a todos os envolvidos no trabalho e no apoio à realização de complementação da formação, especialmente à Adriana Teixeira do CENPES, que me apoiou e me ajudou no planejamento, realização e interpretação dos experimentos.

Uma pessoa inteligente resolve um problema, um sábio previne-o.

Albert Einstein

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Produção e consumo de gás natural no Brasil .....	16
<b>Figura 2</b> - Hidrato formado no gasoduto da plataforma P-34 da Petrobras .....	19
<b>Figura 3</b> - Principais motivos de rompimento de linha de escoamento durante remoção de bloqueio por hidrato.....	20
<b>Figura 4</b> – Unidade $5^{12}$ do cristal de hidrato. ....	21
<b>Figura 5</b> - Curva de equilíbrio termodinâmico de hidratos para diferentes componentes no gás e água pura. ....	25
<b>Figura 6</b> - Comparação entre a predição da pressão e temperatura de equilíbrio em diferentes softwares comerciais. <sup>10</sup> .....	26
<b>Figura 7</b> – Representação esquemática do modelo de crescimento de aglomerados instáveis. <sup>10</sup> .....	27
<b>Figura 8</b> - Comparação entre a energia livre de superfície e de volume como função do tamanho do cluster. Figura adaptada de Sloan (2008). <sup>10</sup> .....	29
<b>Figura 9</b> - Sub-resfriamento identificado na curva de equilíbrio de hidratos .....	30
<b>Figura 10</b> - Tempo de indução para experimento realizado a volume constante com água e metano a 60 bar -adaptado de Wang (2016). <sup>13</sup> .....	31
<b>Figura 11</b> - Equilíbrio termodinâmico do hidrato com diferentes umidades .....	32
<b>Figura 12</b> - Comparação entre a predição da pressão e temperatura de equilíbrio com a atuação de metanol em diferentes softwares comerciais. <sup>10</sup> .....	35
<b>Figura 13</b> – Diagrama de pressão versus temperatura do escoamento de gás e necessidade de inibição de hidrato .....	36
<b>Figura 14</b> - Pressão de vapor dos principais inibidores termodinâmicos e da água - adaptado de John Carrol (2009) <sup>19</sup> .....	37
<b>Figura 15</b> - Envelope de fases de uma mistura de gás natural não tratado .....	38
<b>Figura 16</b> - Estrutura molecular dos polímeros utilizados como inibidores cinéticos. 40	
<b>Figura 17</b> - Formação de hidrato em uma bolha de gás - adaptado de Lee (2014)..	41
<b>Figura 18</b> - Curva de equilíbrio termodinâmico na inibição combinada .....	43
<b>Figura 19</b> – Esquemático dos equipamentos utilizados para realização dos experimentos.....	49
<b>Figura 20</b> - Experimento realizado com etanol na concentração de 10 % (m/m) .....	53
<b>Figura 21</b> - Comportamento da pressão para os testes realizados sem inibidores. 54	
<b>Figura 22</b> - Comportamento da pressão para os testes com água e etanol 10 %....	55

<b>Figura 23</b> - Comportamento da pressão para os testes com água e inibidor A 3 %.	55
<b>Figura 24</b> - Comportamento da pressão para os testes com água, etanol 10 % e Inibidor A 3 %.	56
<b>Figura 25</b> - Comportamento da pressão para os testes com água, Inibidor B 3 %.	56
<b>Figura 26</b> - Comportamento da pressão para os testes realizados com água, etanol 10 % (m/m) e Inibidor B 3 % (m/m).	57
<b>Figura 27</b> - Comportamento da pressão para os testes realizados com água e Inibidor C 3 % (m/m).	57
<b>Figura 28</b> - Comportamento da pressão para os testes realizados com água, etanol 10 % (m/m) e Inibidor C 3 % (m/m).	58
<b>Figura 29</b> - Queda de pressão em bar/h para os ensaios apenas com água.	59
<b>Figura 30</b> - Queda de pressão, em bar/h, para os ensaios com água e etanol.	60
<b>Figura 31</b> - Queda de pressão, em bar/h, para os ensaios realizados com água e inibidor A 3 % (m/m).	60
<b>Figura 32</b> - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água, etanol 10 % e Inibidor A 3 % (m/m).	61
<b>Figura 33</b> - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água e Inibidor B 3 % (m/m).	62
<b>Figura 34</b> - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água, etanol 10 % e inibidor B 3 % (m/m).	62
<b>Figura 35</b> - Queda de pressão em bar/h para os ensaios realizados com água e inibidor C 3 % (m/m).	63
<b>Figura 36</b> - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água, etanol 10 % e inibidor C 3 % (m/m).	63
<b>Figura 37</b> - Fotos dos hidratos logo após a depressurização e abertura do reator.	64
<b>Figura 38</b> - Corrente elétrica do agitador para os experimentos realizado sem adição de inibidores.	65
<b>Figura 39</b> - Corrente elétrica do agitador para experimentos realizado com água e etanol 10 % (m/m).	66
<b>Figura 40</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos realizado com água e Inibidor A 3 % (m/m).	66
<b>Figura 41</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol 10% e Inibidor A 3 % (m/m).	67

<b>Figura 42</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e Inibidor B 3 % (m/m).....	67
<b>Figura 43</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol 10 % e Inibidor B 3 % (m/m).....	68
<b>Figura 44</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e Inibidor C 3 % (m/m).....	68
<b>Figura 45</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol 10 % e Inibidor C 3 % (m/m) .....	69
<b>Figura 46</b> – Curvas de equilíbrio termodinâmico da água e da mistura de água com etanol na proporção de 30 % em massa e comparação dos sub-resfriamentos nas condições de teste .....	70
<b>Figura 47</b> - Pressão nos testes a 200 bar, 4 °C com água e etanol (30 %).....	71
<b>Figura 48</b> - Pressão nos testes a 200 bar, 13 °C com água e Inibidor C.....	72
<b>Figura 49</b> - Pressão nos testes a 200 bar, 4 °C com água, 30 % de etanol e inibidor C 3% (m/m).....	72
<b>Figura 50</b> - Queda de pressão para experimentos realizados a 200 bar e 4 °C com água e etanol (30 %) .....	74
<b>Figura 51</b> - Queda de pressão para experimentos realizados a 200 bar e 13 °C com água e inibidor C .....	74
<b>Figura 52</b> - Queda de pressão para experimentos realizados a 200 bar e 4 °C com água, etanol e inibidor C .....	74
<b>Figura 53</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e etanol (30 %) a 200 bar e 4°C .....	75
<b>Figura 54</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e Inibidor C a 200 bar e 13 °C .....	75
<b>Figura 55</b> - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol e Inibidor C a 200 bar e 4 °C.....	76
<b>Figura 56</b> - Pressão nos testes realizados a 200 bar, 13 °C com água e Inibidor C 1 % (m/m).....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Raio médio das cavidades das estruturas I e II (adaptado de Sloan e Koh 2008 <sup>10</sup> ) .....	22
<b>Tabela 2</b> - Razão entre diâmetros da molécula e das cavidades das estruturas I e II - adaptado de Sloan e Koh (2008) <sup>10</sup> .....	22
<b>Tabela 3</b> - Atraso no tempo de nucleação e crescimento gerado pela inibição combinada de glicóis com PVCap - adaptado de Tohidi e Yang ( 2011) <sup>25</sup> .....	44
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros escolhidos para cada fase dos testes.....	48
<b>Tabela 5</b> - Composição do gás utilizado nos experimentos .....	50
<b>Tabela 6</b> - Tempos de indução e cristalização obtidos nos testes a 100 bar .....	58
<b>Tabela 7</b> - Tempos de indução e cristalização obtidos nos testes a 200 bar .....	77

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CAPEX – Despesas de capital, do inglês “*capital expenditure*”

CENPES – Centro de Pesquisa da Petrobras

CSM – *Colorado School of Mines*

DEG - Dietilenoglicol

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

KHI – Inibidor cinético de hidratos, do inglês “*Kinetic Hydrate Inhibitor*”

LDHI – Inibidores de baixa dosagem, do inglês “*Low Dosage Hydrate Inhibitors*”

LGN – Líquido de gás natural

MEG – Monoetilenoglicol

OPEX – Despesas operacionais, do inglês “*Operational Expenditure*”

PVCAP – Polivinilcaprolactama

PVP – Polivinilpirrolidona

RGO – Razão gás óleo

TEG – Tritilenoglicol

## LISTA DE SÍMBOLOS

- x - Concentração percentual do inibidor, em massa, na fase aquosa
- K - Constante de Hammerschmidt
- R - Constante universal dos Gases
- $\Delta G_s$  - Contribuição da energia livre de Gibbs devida à superfície do cristal
- $\Delta G_v$  - Contribuição da energia livre de Gibbs devida ao volume do cristal
- G - Energia livre de Gibbs
- S-H - Estrutura de hidrato tipo H
- S-I - Estrutura de hidrato tipo I
- S-II - Estrutura de hidrato tipo II
- XM - Fração molar de metanol
- $f$  - Fugacidade
- n - Número de mols
- $\mu_i$  - Potencial Químico do componente i
- P - Pressão
- T - Temperatura

## RESUMO

Dentre as principais técnicas para evitar a formação de hidratos está o uso de inibidores termodinâmicos, cinéticos e os antiaglomerantes. Os inibidores termodinâmicos são largamente utilizados na indústria. Os mais comuns no mundo são o monoetilenoglicol (MEG) e o metanol, já no Brasil, o etanol é o mais utilizado. Os inibidores cinéticos ainda são raros, pois apresentam desvantagens relacionadas ao desempenho em condições severas de temperatura e pressão. Com objetivo de estudar uma estratégia de inibição combinada entre cinéticos e termodinâmicos utilizando o etanol como inibidor termodinâmico, foram testados três diferentes inibidores cinéticos comerciais em condições de sub-resfriamentos nas quais a inibição unicamente cinética não apresenta resultados satisfatórios. Os testes foram realizados em um reator de alta pressão e volume constante. A formação de hidratos foi identificada por meio da redução da pressão e elevação na temperatura do reator, uma vez que a formação destes cristais consome gás é exotérmica. O desempenho dos inibidores foi associado aos tempos de indução e de cristalização, além das curvas de pressão, temperatura e corrente elétrica do agitador magnético. Nos experimentos, identificou-se um aumento expressivo no tempo de indução para dois dos inibidores cinéticos combinados ao etanol na proporção 10 % em massa, já a combinação com 30 % de etanol apresentou piora na relação do desempenho com o sub-resfriamento. As características dos hidratos formados também foram alteradas na presença de inibidores cinéticos e do etanol, tornando menor a capacidade dos cristais de hidratos de se aderirem e causar bloqueio em dutos.

**Palavras-chave:** Hidrato, garantia de escoamento, inibidores cinéticos, etanol, gás natural.

## ABSTRACT

Among the main techniques to avoid the hydrates formation is the use of thermodynamic and kinetic inhibitors and also anti-agglomerate agents. Thermodynamic inhibitors are widely used in industry. The most common in the world are monoethyleneglycol (MEG) and methanol, already in Brazil, ethanol is the most used. Kinetic inhibitors are still rare because they have performance-related drawbacks under severe temperature and pressure conditions. Aiming to study a combined inhibition strategy between kinetics and thermodynamics using ethanol as a thermodynamic inhibitor, three different commercial kinetic inhibitors were tested under subcooling conditions in which uniquely kinetic inhibition did not yield satisfactory results. The tests were carried out in a high pressure and constant volume reactor. Hydrate formation was identified by reducing the pressure and raising the temperature of the reactor, since the formation of these crystals consumes gas is exothermic. The performance of the inhibitors was associated with the induction and crystallization times, as well as the pressure, temperature and electric current curves of the magnetic stirrer. In the experiments, a significant increase in induction time was identified for two of the kinetic inhibitors combined with ethanol in the proportion 10 % by mass, and the combination with 30 % of ethanol showed a worsening in the performance relation with the subcooling. The characteristics of the hydrates formed were also altered in the presence of kinetic inhibitors and ethanol, reducing the ability of the hydrate crystals to adhere and cause blockage in pipes.

**Keyword:** Hydrate, flow assurance, kinetic inhibitors, ethanol, natural gas.

# SUMÁRIO

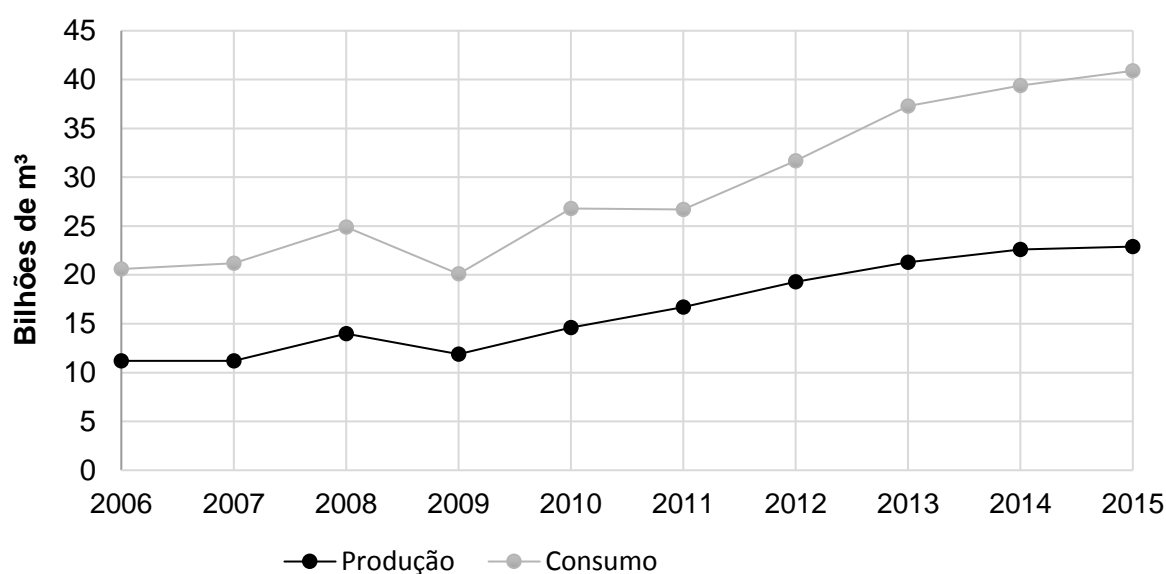
1. Introdução .....	16
1.1. Gás Natural .....	16
1.2. Escoamento .....	17
1.3. Hidratos na indústria do petróleo .....	18
1.4. Estrutura dos Hidratos.....	20
1.5. Equilíbrio termodinâmico.....	23
1.6. Nucleação e crescimento dos cristais .....	27
1.7. Alternativas para evitar a formação de hidratos .....	31
1.7.1. Remoção da água .....	31
1.7.2. Temperatura .....	32
1.7.3. Pressão .....	33
1.7.4. Inibidores .....	33
1.7.4.1. Inibidores termodinâmicos.....	34
1.7.4.2. Inibidores Cinéticos .....	39
1.7.4.3. Antiaglomerantes .....	42
1.7.4.4. Inibição combinada .....	42
1.8. Estado da arte.....	43
2. Objetivos .....	46
2.1 – Objetivos gerais .....	46
2.2 – Objetivos Específicos.....	46
3. Procedimento experimental.....	47
3.1 Preparo das soluções .....	47
3.2 Condições de teste .....	47
3.3 Materiais utilizados.....	48
3.4 Realização dos testes .....	50
4. Resultados e discussões.....	52

4.1 Testes de três diferentes inibidores comerciais .....	52
4.1.1. Comportamento da pressão .....	54
4.1.2. Velocidade de crescimento dos cristais .....	59
4.1.3. Estado de agregação dos cristais formados .....	64
4.2. Teste da inibição combinada com dosagem de 30 % de etanol .....	69
4.2.1. Comportamento da pressão .....	70
4.2.2. Velocidade de crescimento dos cristais .....	73
4.2.3. Estado de agregação dos cristais formados .....	75
4.3. Efeito da dosagem de inibidor em diferentes teores .....	76
5. Conclusões .....	78
6. Referências Bibliográficas .....	80

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Gás Natural

Segundo a Lei Nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, <sup>1</sup> o gás natural é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso, nas condições atmosféricas normais, extraído de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, residuais e gases raros. Conforme pode ser visualizado na Figura 1, no Brasil, a produção e o consumo de gás natural vêm crescendo nos últimos anos, sendo que, em 2015, foram consumidos cerca de 40,9 bilhões de m<sup>3</sup> e produzidos aproximadamente 22,9 bilhões de m<sup>3</sup>. <sup>2</sup>



**Figura 1** - Produção e consumo de gás natural no Brasil

Segundo o Ministério de Minas e Energia o gás natural representou, no ano de 2015, 13,7 % da matriz energética brasileira e o óleo 37,3 %, <sup>3</sup> demonstrando que estas fontes continuam sendo de grande importância no país, independentemente do desenvolvimento de fontes alternativas de energia.

O gás natural pode ser produzido de duas formas: ou por meio de infraestrutura específica para a sua extração, em que os objetivos econômicos da produção são relacionados diretamente à produção de gás, ou extraído como um produto complementar à produção de petróleo. O gás produzido de jazida onde ele se encontra

dissolvido no petróleo ou em contato com o petróleo saturado de gás é denominado gás associado ao petróleo. Já o gás produzido de jazida de gás seco ou de jazida de gás e condensado é denominado gás não associado. <sup>4</sup>

A produção de gás natural traz consigo uma série de desafios técnicos e econômicos no que tange ao seu transporte, armazenamento e processamento. Em alguns casos, os altos custos da infraestrutura necessária para extrair e produzir gás natural, quando comparados ao retorno econômico gerado pela comercialização deste produto, tornam o investimento pouco atrativo. Por este motivo, alguns campos de petróleo no Brasil iniciaram seu desenvolvimento aproveitando apenas o óleo produzido e descartando o gás associado por meio da queima no queimador da unidade de produção.

A partir do ano 2000, a Portaria ANP Nº 249, de 1º.11.2000, <sup>5</sup> passou a regulamentar a porcentagem máxima de queima permitida do gás natural em campos produtores. Por consequência da incidência desta Portaria, é imprescindível, para um campo produtor de óleo, dar uma destinação diversa da queima ao gás produzido, independentemente da atratividade econômica deste produto.

As unidades de tratamento recebem o gás com diferentes composições químicas em suas instalações. O processo de tratamento consiste na separação do gás natural a ser comercializado das frações pesadas e alguns de seus contaminantes. Com as frações pesadas retiradas do gás natural são produzidos o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), e o Líquido de Gás Natural (LGN).

No Brasil, a indústria de petróleo tem seu foco historicamente voltado para a produção de óleo, sendo o gás um produto secundário que surgia em menor proporção. Porém, a descoberta dos reservatórios do pré-sal revelou a existência de uma grande quantidade de óleo leve, sendo que uma das características marcantes é a grande quantidade de gás associado. Desta maneira, aumentou-se a produção de gás e a necessidade de infraestrutura para escoar e tratar o gás produzido.

## **1.2. Escoamento**

O gás produzido é escoado até as unidades de tratamento e, posteriormente, até o cliente final por meio de gasodutos. Hoje, o Brasil conta com uma malha de

gasodutos de, aproximadamente, 11.700 km. Para o transporte de derivados são, aproximadamente, 5.900 km e quase 2.000 km de dutos para a movimentação de petróleo <sup>2</sup>.

Esta estrutura de escoamento conta com uma série de desafios como a operação, manutenção, preservação das faixas de dutos, prevenção de corrosão, inspeção de integridade, sistemas de detecção de vazamento, planejamento de resposta a emergência, garantia de escoamento e acompanhamento de produção e da demanda.

Dentre as diversas disciplinas envolvidas no transporte de óleo e gás está a garantia de escoamento. Esta disciplina é responsável por estudar os fenômenos envolvidos no escoamento dos fluidos, entre eles: precipitação de parafina, precipitação de asfaltenos, incrustações, hidratos e alterações na viscosidade.

### **1.3. Hidratos na indústria do petróleo**

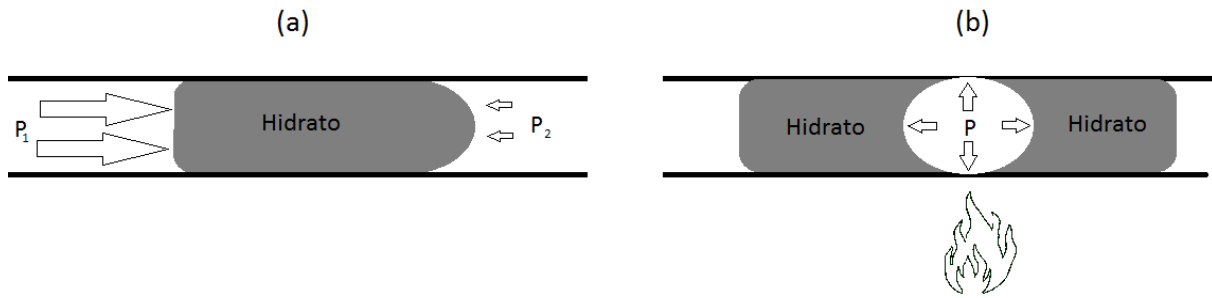
Os hidratos são sólidos de estrutura cristalina, formados por moléculas de água e moléculas que possuem pequeno diâmetro. Estas pequenas moléculas são capazes de ficar aprisionadas nas cavidades formadas pelas moléculas de água. <sup>6</sup>

Os primeiros estudos sobre hidratos foram publicados em 1811, por Humphrey Davy. Contudo, foi a partir de 1934, que Hammerschmidt identificou o hidrato como a causa de entupimento de linhas de escoamento dos fluidos produzidos nos campos de petróleo. <sup>7</sup> Como estes entupimentos influenciam negativamente na questão econômica, a partir deste momento, a indústria passou a demonstrar interesse nos estudos sobre hidratos. Na Figura 2 visualiza-se o registro de uma remoção de bloqueio por hidrato ocorrida na Plataforma P-34 da Petrobras.



**Figura 2** - Hidrato formado no gasoduto da plataforma P-34 da Petrobras

O bloqueio de linhas por hidrato é responsável por grandes perdas econômicas na indústria de petróleo, pois ele é capaz de deixar sistemas de produção indisponíveis por grandes intervalos de tempo. Para a remoção do bloqueio formado, a preocupação é ainda maior, pois além dos aspectos econômicos, envolve, também, fatores relativos à segurança, uma vez que as técnicas de dissociação do hidrato podem gerar danos à integridade dos dutos. As duas principais alternativas para dissociação do hidrato e desobstrução de um duto são a redução da pressão ou a elevação da temperatura. A redução da pressão muitas vezes só é operacionalmente viável em um dos lados de uma linha bloqueada e, nestes casos, pode gerar um diferencial de pressão que irá acelerar a massa de hidrato a grandes velocidades, podendo levá-la a se chocar com terminações ou equipamentos presentes na linha, danificando-a ou rompendo-a. Já a elevação da temperatura em uma linha bloqueada, pode elevar a pressão em pontos específicos e, assim como na técnica anterior, causar danos ao duto. A Figura 3 apresenta de forma esquemática estas duas principais formas de rompimento de dutos durante processo de desobstrução dos mesmos.



**Figura 3** - Principais motivos de rompimento de linha de escoamento durante remoção de bloqueio por hidrato. (a) Aceleração gerada devido a um diferencial de pressão (b) aumento de pressão devido à dissociação por aquecimento.

Devido aos impactos negativos que a formação de hidratos pode causar (diminuição ou paralisação da produção), várias estratégias são adotadas por empresas produtoras de óleo e gás para evitar que eles se formem. Estas estratégias envolvem plantas de desidratação de gás para exportação, injeção de inibidores, substituição de fluidos durante paradas de produção, isolamento térmico de linhas, entre outras. Sucede que todas estas estratégias correspondem a um elevado custo, seja durante o projeto, seja durante a operação de produção e escoamento (CAPEX/OPEX). Em razão do alto custo para evitar a formação dos hidratos, bem como em razão da necessidade de se diminuir as despesas, o hidrato é um assunto de grande relevância na indústria petrolífera, e por isto, diversas alternativas de otimização dos recursos estão sendo estudadas.

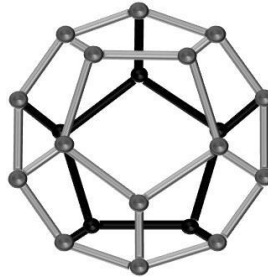
#### 1.4. Estrutura dos Hidratos

O hidrato tem aparência visual semelhante ao gelo, porém possui características químicas distintas. Para que ocorra a formação de cristais de hidrato é necessário que haja a presença de água, e de moléculas com tamanho adequado para se hospedar nas cavidades formadas pela água, tornando-as estáveis.<sup>8</sup> O equilíbrio termodinâmico dos cristais de hidrato é favorecido pela pressão elevada e baixa temperatura.

Na estrutura da água, o átomo de oxigênio faz ligações covalentes com dois átomos de hidrogênio formando um ângulo de  $104,5^\circ$ . Os outros dois pares de elétrons atraem hidrogênios de outras moléculas de água formando então, as ligações de hidrogênio.

Em baixas temperaturas, as ligações de hidrogênio podem organizar as moléculas de água em diferentes estruturas. A mais conhecida delas é a estrutura hexagonal do gelo, nesta estrutura as moléculas de oxigênio formam um ângulo de  $109,0^\circ$  entre si formando uma estrutura tridimensional, este ângulo gera uma distorção geométrica muito pequena por estar próximo ao ângulo tetraédrico perfeito, que é de  $109,5^\circ$ .<sup>9</sup>

Outra estrutura comum é a formação de um anel pentagonal planar, que, neste caso, forma um ângulo de  $108,0^\circ$ , também muito próximo do ângulo tetraédrico e, portanto, gera pequena distorção. A unidade básica do hidrato é formada quando doze faces pentagonais se unem formando uma cavidade (Figura 4).



**Figura 4** – Unidade  $5^{12}$  do cristal de hidrato, também conhecida como cavidade pequena.

Esta estrutura, quando vazia, não é estável, sendo quebrada com facilidade. Todavia, quando alguma molécula com tamanho adequado fica aprisionada dentro desta cavidade, ela pode gerar estabilidade para a mesma. Esta unidade é conhecida pela simbologia  $5^{12}$ , e formam as cavidades pequenas do cristal de hidrato. Quando a estrutura  $5^{12}$  se conecta a outras iguais, através dos vértices (moléculas de oxigênio), é formado um cristal de estrutura cúbica de corpo centrado. No entanto, as estruturas  $5^{12}$  não conseguem ocupar todo o espaço sem criar tensão nas ligações de hidrogênio. Para aliviar esta tensão são incorporadas faces hexagonais às estruturas, formando então as unidades conhecidas como cavidades grandes, as mais comuns são as unidades  $5^{12}6^2$  e a  $5^{12}6^4$ , compostas por doze faces pentagonais e duas faces hexagonais ou doze faces pentagonais e quatro faces hexagonais respectivamente.

Na literatura são relatados diversos tipos de estruturas cristalinas de hidratos. As mais comuns são as estruturas tipo I, tipo II e tipo H. Os hidratos da estrutura tipo I são formados unindo-se duas unidades  $5^{12}$  e seis unidades  $5^{12}6^2$ . A estrutura tipo II se forma através da ligação de dezesseis unidades  $5^{12}$  e oito unidades tipo  $5^{12}6^4$ . A estrutura tipo H é mais rara de se encontrar e é formada a partir de três unidades  $5^{12}$ , duas unidades  $4^35^66^3$  e uma unidade  $5^{12}6^8$ .<sup>9</sup>

Observa-se que para estabilizar uma unidade cristalina é necessário que exista uma molécula “hóspede” dentro da cavidade formada, e a relação entre o diâmetro desta molécula e o diâmetro da cavidade se encontre entre 0,75 e 1,00. Quando esta relação excede a unidade, mesmo que em uma pequena fração, a molécula não se ajusta à cavidade e a estrutura não é formada. Por outro lado, quando a relação entre os diâmetros é significativamente menor que 0,75, a molécula “hóspede” não proporciona estabilidade suficiente à cavidade para que o hidrato se forme.<sup>10</sup>

Na **Tabela 1** encontram-se os raios médios das cavidades pequenas e grandes das estruturas tipo I e II, na **Tabela 2** observa-se a relação entre o diâmetro de algumas moléculas e o diâmetro das cavidades. Por meio da Tabela 2 pode-se identificar, por exemplo, que moléculas como etano e propano não conseguem estabilizar as cavidades pequenas das estruturas de hidrato. Já a molécula de nitrogênio, apesar de conseguir ocupar as cavidades grandes das estruturas I e II, não possui tamanho suficiente para dar a elas uma estabilidade significativa, fazendo com que estas estruturas se quebrem facilmente.

**Tabela 1** - Raio médio das cavidades das estruturas I e II (adaptado de Sloan e Koh 2008<sup>10</sup>)

Estrutura	I		II	
	Pequena	Grande	Pequena	Grande
Cavidade				
Descrição	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
Raio médio da Cavidade (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73

**Tabela 2** - Razão entre diâmetros da molécula e das cavidades das estruturas I e II - adaptado de Sloan e Koh (2008)<sup>10</sup>

Molécula	Diâmetro médio da Molécula (Å)	Razão entre o diâmetro da molécula e o diâmetro da cavidade*			
		Estrutura I		Estrutura II	
		5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>2</sup>	5 <sup>12</sup>	5 <sup>12</sup> 6 <sup>4</sup>
N <sub>2</sub>	4,1	0,804	0,700	0,817	0,616
CH <sub>4</sub>	4,36	0,855	0,744	0,868	0,655
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,5	1,08	0,939	1,10	0,826
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6,28	1,23	1,07	1,25	0,943

\* Razão calculada utilizando o diâmetro médio da cavidade menos o diâmetro da água (2,8 Å)

O ajuste da molécula “hóspede” à cavidade formada pelas moléculas de água determina o tipo de estrutura do cristal. <sup>11</sup> Além disto, a estabilidade de um hidrato e as condições de equilíbrio termodinâmico irão depender do percentual de cavidades vazias e ocupadas, além da estabilidade gerada por cada molécula hóspede. Por este motivo, os cálculos de equilíbrio são realizados utilizando termodinâmica estatística.

Após a formação do hidrato, o volume ocupado pelo gás passa a ser, aproximadamente, 180 vezes menor. <sup>11</sup> Esta propriedade motiva estudos que visam utilizá-lo como uma alternativa para o transporte e armazenamento de gás natural.

### 1.5. Equilíbrio termodinâmico

A determinação da condição de pressão e temperatura que proporciona o equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosa, gasosa e a fase hidrato é de grande importância para qualquer atividade que envolva a formação de hidratos. Para isto foram desenvolvidas diversas correlações e algoritmos para prever os pontos de formação e dissociação. As duas primeiras correlações foram desenvolvidas pelo professor D.L. Katz e seus estudantes na Universidade de Michigan nos anos de 1941 e 1945. <sup>10</sup> Posteriormente vários trabalhos contendo correlações empíricas foram publicados, entre elas, as correlações de Makogon (1981), Motiee (1991), Østergaard *et al* (2000) e Sun *et al* (2003). <sup>12</sup>

Já as modelagens termodinâmicas tratam a formação do hidrato como uma mudança de fase, sendo assim, é condição necessária para o equilíbrio que a energia livre de Gibbs seja mínima. Ou seja, para transferir  $dn_i$  moles de uma substância entre duas fases 1 e 2 à pressão e temperatura constante, a variação na energia de Gibbs é:

$$dG = (\mu_i^2 - \mu_i^1)dn_i \quad \text{Eq.1}$$

Na qual  $\mu_i$  representa o potencial químico da substância  $i$ , os valores 1 e 2 sobrescritos representam as fases e  $n_i$  representa o número de moles de  $i$ . No equilíbrio,  $G$  é mínimo, então:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P|n_j} = 0 \quad \text{Eq.2}$$

Resultando em:

$$\mu_i^2 = \mu_i^1 \quad \text{Eq.3}$$

O potencial químico ( $\mu$ ) pode ser expresso em termos da fugacidade de um componente pela seguinte equação:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f(p)}{p^0} \quad \text{Eq.4}$$

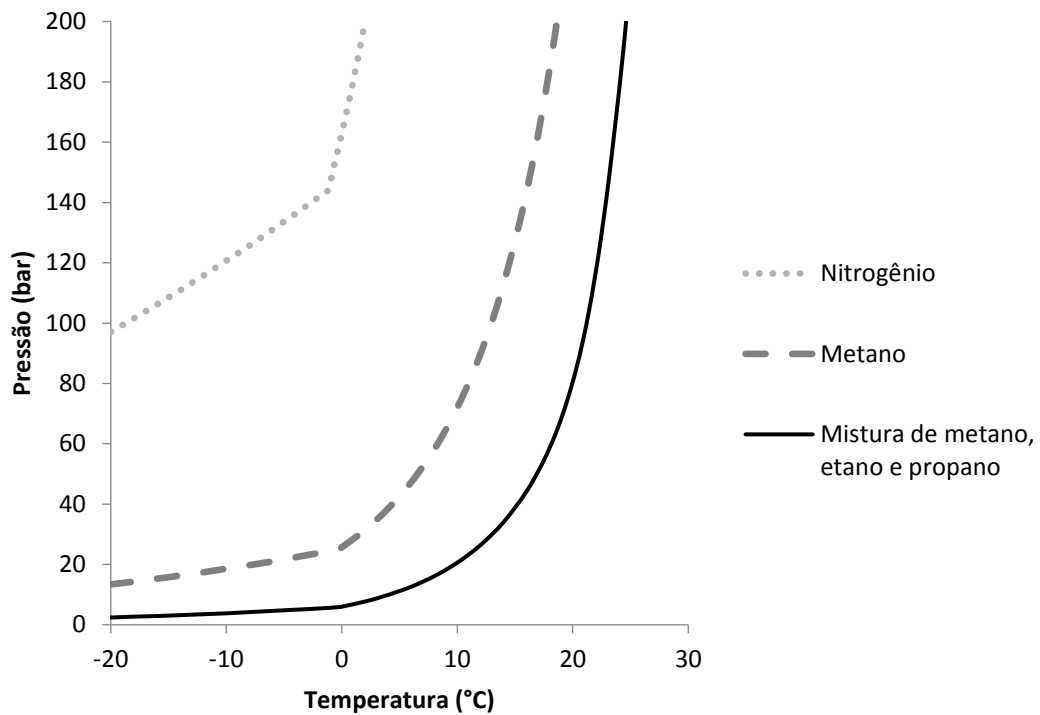
Onde  $\mu^0$  é o potencial químico no estado de referência, T é a temperatura em K, R a constante universal dos gases,  $P^0$  é a pressão no estado de referência e  $f(p)$  é a fugacidade em função da pressão.

A combinação das duas equações anteriores resulta na equivalência das fugacidades para o equilíbrio termodinâmico <sup>12</sup>.

$$f_A^1 = f_A^2, \quad f_B^1 = f_B^2 \quad \text{Eq.5}$$

O cálculo da fugacidade deve ser então realizado para cada um dos componentes (metano, etano, e etc.) em cada uma das fases existentes (água, gás e hidrato). Os cálculos de fugacidade são realizados através das equações de estado e da termodinâmica estatística e apresentam alta complexidade, por isto são frequentemente realizados através de algoritmos computacionais.

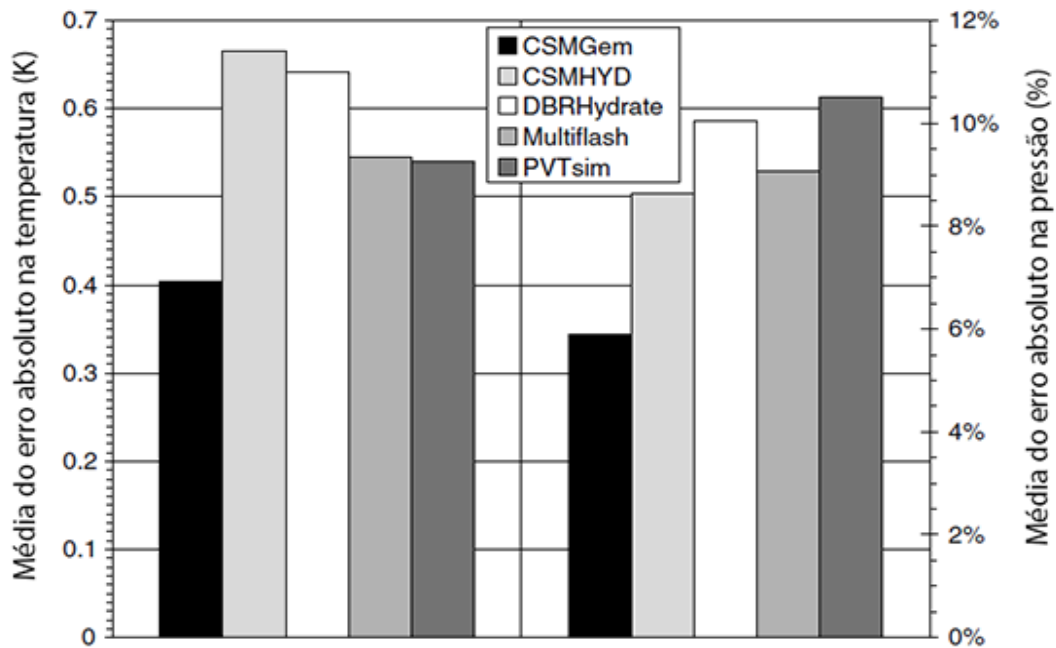
Na Figura 5 visualiza-se a curva de equilíbrio termodinâmico calculada pelo software PVTSIM, versão NOVA 1.1, da CALSEP, para nitrogênio, metano e uma mistura contendo 80 % de metano, 15 % de etano e 5 % de propano. A molécula de nitrogênio, pelo seu pequeno diâmetro, é capaz de estabilizar as cavidades pequenas ( $5^{12}$ ), porém não é capaz de gerar estabilidade significativa nas cavidades grandes ( $5^{12}6^2$  ou  $5^{12}6^4$ ). A molécula de metano por seu maior tamanho é capaz de dar alguma estabilidade às cavidades grandes e pequenas trazendo maior estabilidade ao hidrato. Já uma mistura com metano, etano e propano, por possuir moléculas de diferentes tamanhos, proporciona que as cavidades pequenas sejam ocupadas pelas moléculas de metano e as cavidades grandes sejam ocupadas pelas moléculas de etano e propano gerando uma estabilidade ainda maior ao hidrato formado.



**Figura 5** - Curva de equilíbrio termodinâmico de hidratos para diferentes componentes no gás e água pura.

Na Figura 5, as regiões à direita das curvas representam condições onde não há presença de hidratos e à esquerda a região onde o hidrato é estável. A curva de equilíbrio nos mostra que, para uma mesma pressão, o nitrogênio necessita ser resfriado a temperaturas mais baixas que o metano para que haja a formação de hidrato, e a mistura com metano, etano e propano é a que forma hidratos em uma temperatura maior.

Diversos métodos para estimar a temperatura e pressão de equilíbrio termodinâmico da formação e dissociação de hidratos foram desenvolvidos e estão presentes em softwares comerciais disponíveis no mercado. A comparação entre cinco dos principais métodos disponíveis se encontra na Figura 6.



**Figura 6** - Comparação entre a predição da pressão e temperatura de equilíbrio em diferentes softwares comerciais. <sup>10</sup>

Os testes foram realizados com mil seiscentos e trezes pontos experimentais e a predição dos pontos de equilíbrios foi obtida pelos aplicativos:

- CSMGem—Colorado School of Mines (edição 2007)
- CSMHYD—Colorado School of Mines (edição 1998)
- DBRHydrate—DBRobinson Software Inc. (versão 5.0)
- Multiflash—Infochem Computer Services Ltd. (versão 3.0)
- PVTsim—Calsep A/S (versão 11)

As médias dos erros absolutos da temperatura e pressão foram calculados utilizando-se a seguinte equação:

$$T_{\text{erro}} = \sum_{\text{número de pontos}} \frac{|T_{\text{Prevista}} - T_{\text{Experimental}}|}{\text{número de pontos}} \quad \text{eq.6}$$

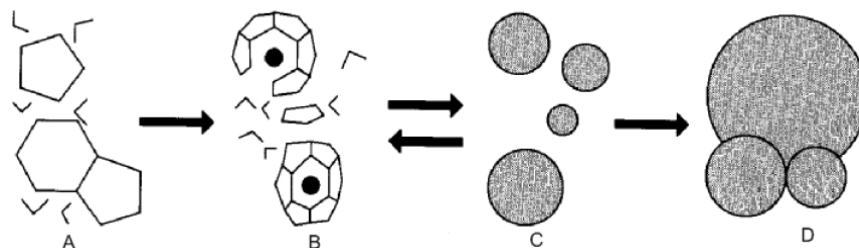
$$P_{\text{erro}} = \sum_{\text{número de pontos}} \frac{|P_{\text{Prevista}} - P_{\text{Experimental}}| / P_{\text{Experimental}}}{\text{número de pontos}} \cdot 100\% \quad \text{eq.7}$$

A acurácia dos valores obtidos pelos modelos se aproxima da acurácia experimental do fenômeno e sugere que estas predições são suficientemente válidas. Os resultados apresentados Figura 6 mostram erros entre 0,4 e 0,7 °C na predição da temperatura de equilíbrio termodinâmico, e erros entre 5 e 11 % para a pressão. O erro um pouco mais elevado relacionado à pressão é esperado devido ao comportamento da curva de equilíbrio que apresenta altas inclinações em alguns trechos. Na Figura 5, por exemplo, a pressão de equilíbrio da mistura dos gases metano, etano e propano à 23,00 °C é de 144 bar, enquanto que a 23,62 °C é de 164 bar. Ou seja, uma elevação de 0,62 °C é responsável por um aumento de quase 14 % na pressão de equilíbrio termodinâmico.

### 1.6. Nucleação e crescimento dos cristais

Mesmo atingidas as condições necessárias para a formação dos hidratos, eles não se formam imediatamente. Podem levar entre alguns minutos ou alguns dias, até que seja possível perceber macroscopicamente a presença dos hidratos no sistema.

O modelo de nucleação em nível molecular proposto por Sloan e Koh (2008)<sup>10</sup> considera a formação de anéis pentagonais instáveis formados por moléculas de água que ocorrem mesmo sem a presença de moléculas de gás (Figura 7-A). Posteriormente estes anéis começam a se combinar em volta de moléculas de gás dissolvidas na água (B), estas estruturas começam a se combinar formando aglomerados instáveis que se formam e se quebram desordenadamente até que o raio crítico seja atingido (C). Uma vez atingido o raio crítico, inicia-se o crescimento dos cristais de hidrato de maneira definitiva (D).



**Figura 7** – Representação esquemática do modelo de crescimento de aglomerados instáveis. <sup>10</sup>

A interface gás-líquido é o local mais provável para a nucleação devido à maior concentração de moléculas de gás dissolvidas na água. Outros fatores como a

presença de sólidos, pré-existência de cristais de hidrato e a agitação da mistura líquido-gás também influenciam este processo.

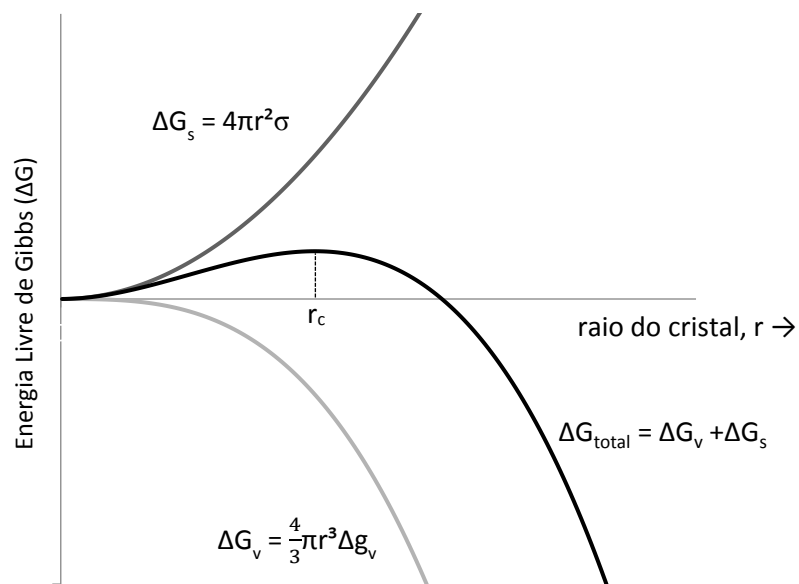
A teoria clássica da nucleação segue o princípio da minimização da energia. Este princípio indica que os processos que levam a uma diminuição da energia livre de Gibbs são processos espontâneos. Na nucleação, a energia livre de Gibbs pode ser calculada pelas suas parcelas associadas à superfície e ao volume (equação 8). A energia livre de superfície é calculada através da equação 9 onde  $r$  é o raio médio do aglomerado formado e  $\sigma$  é a tensão interfacial (da interface cristal-líquido). A variação da energia livre de volume, por sua vez, é calculada pela equação 10, onde  $\Delta g_v$  representa a variação de energia livre por unidade de volume.

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_v + \Delta G_s \quad \text{eq.8}$$

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma \quad \text{eq.9}$$

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v \quad \text{eq.10}$$

Na Figura 8 compara-se a energia livre de volume ( $\Delta G_v$ ) que é sempre negativa e cresce em módulo com o cubo do raio, com a energia de superfície ( $\Delta G_s$ ) que é positiva e cresce com o quadrado do raio. Este processo de nucleação possui, portanto, um raio crítico a partir do qual o aumento do raio do núcleo gera uma variação de energia livre de Gibbs negativa, tornando o processo espontâneo. Deste momento em diante o cristal continuará a crescer tornando possível identificá-lo macroscopicamente. Para valores de raio inferiores ao crítico, o aumento do núcleo não é espontâneo e o processo deve vencer uma barreira de energia para continuar acontecendo, e para isto é necessária uma força motriz.

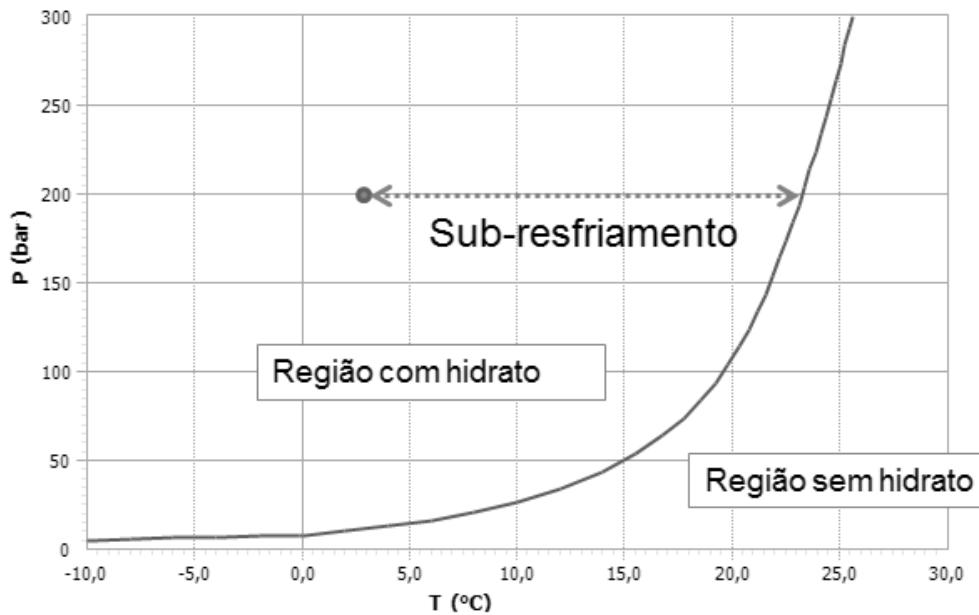


**Figura 8** - Comparação entre a energia livre de superfície e de volume como função do tamanho do cluster.  
 Figura adaptada de Sloan (2008).<sup>10</sup>

Diferentes forças motrizes podem ser consideradas no processo de nucleação e crescimento de hidratos. Elas podem estar relacionadas à diferença entre o potencial químico de uma espécie na fase hidrato e na fase água, as diferenças de fugacidade ou de energia livre de Gibbs. Mas a força motriz que é mais utilizada, em razão de sua simplicidade, é o sub-resfriamento. Sub-resfriamento é a diferença entre a temperatura da curva de equilíbrio termodinâmico de hidratos e temperatura de teste, considerando-se a mesma pressão (Figura 9).

Quando o sub-resfriamento é muito pequeno, a mistura líquido-gás pode permanecer em uma região metaestável sem que haja formação do cristal de hidrato por um período de tempo indefinido. A velocidade de formação do hidrato tenderá a ser maior para sub-resfriamentos elevados.

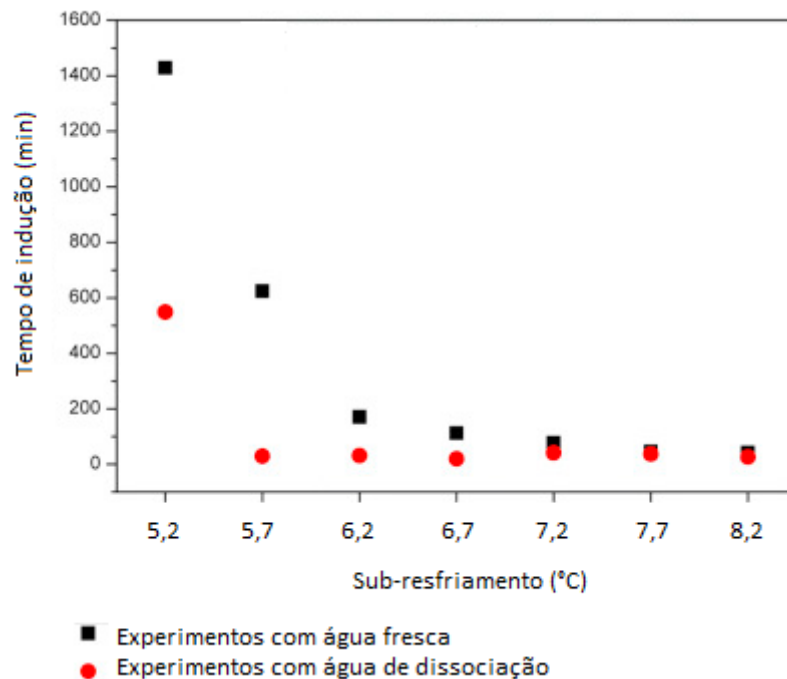
Os processos de nucleação e de crescimento dos cristais de hidrato são estocásticos, sendo que o range de distribuição dos resultados de tempo de indução são maiores quando mais próximos à região metaestável.<sup>13</sup>



**Figura 9** - Sub-resfriamento identificado na curva de equilíbrio de hidratos

O tempo de indução pode diminuir sensivelmente quando a mistura for oriunda da decomposição de um hidrato anteriormente formado, seja este hidrato da mesma estrutura ou de estrutura diferente.<sup>14</sup> A redução no tempo de indução ou na faixa de pressão correspondente à região metaestável foi observada em diversos experimentos. Este efeito é conhecido como efeito memória e existem duas explicações para justificar a maior facilidade na água oriunda da dissociação em se organizar na forma de hidratos. A primeira hipótese considera a existência de estruturas residuais, que consistem em cavidades parciais já formadas ou aglomerados poliédricos. A segunda hipótese considera uma maior concentração de gás que permanece dissolvido em água após a dissolução do hidrato.<sup>10</sup>

A Figura 10 ilustra a comparação no tempo de indução para diferentes sub-resfriamentos em uma mistura de água e metano com e sem o efeito memória. Nestes experimentos, é possível verificar que, quanto mais próximo de uma região metaestável, maior é a influência do efeito memória no tempo de indução.



**Figura 10** - Tempo de indução para experimento realizado a volume constante com água e metano a 60 bar - adaptado de Wang (2016).<sup>13</sup>

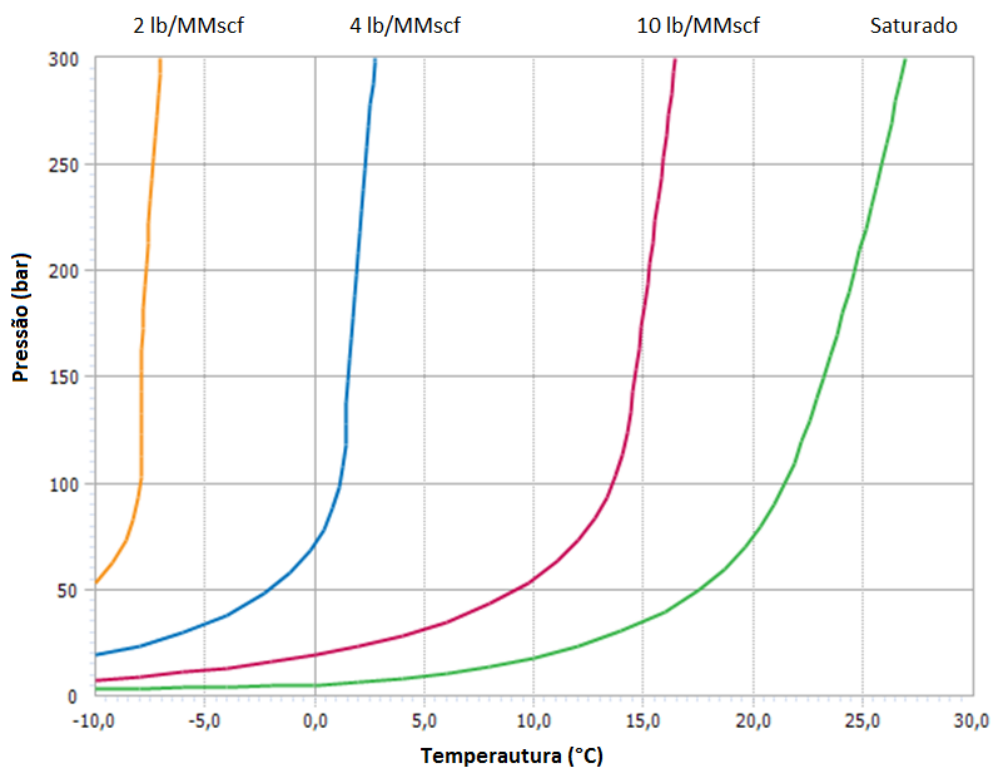
## 1.7. Alternativas para evitar a formação de hidratos

### 1.7.1. Remoção da água

Antes da exportação de gás da unidade produtora para a unidade de tratamento, é possível retirar a água. Para este procedimento, são utilizadas plantas de desidratação que retiram a água através de peneiras moleculares ou do contato com produtos químicos que possuem grande afinidade com a água. Normalmente, utiliza-se o trietilenoglicol (TEG).

A retirada da umidade do gás desloca a curva de equilíbrio termodinâmico para a esquerda. Este fenômeno ocorre porque quando o gás deixa de estar saturado em água, a fase líquida deixa de existir. Como o hidrato se forma preferencialmente a partir da fase líquida, sua formação se iniciará quando as condições termodinâmicas permitirem a condensação de água. A depender da eficiência da planta de desidratação, ela pode ser suficiente para evitar a formação de hidratos. A Figura 11 mostra a curva de equilíbrio para o gás saturado em água e para três diferentes umidades remanescentes. As umidades são descritas em libras de água por milhão

de pé cúbico de gás nas condições *standard* (60 °F e 1 atm) esta unidade é usualmente utilizada na indústria de petróleo. Plantas de desidratação que utilizam peneiras moleculares ou plantas de TEG modernas consegue retirar a umidade até mesmo abaixo 2 lb/MMscf. Já plantas antigas ou com problemas de desempenho podem permitir que o gás seja exportado com uma umidade remanescente. As curvas foram calculadas através do software PVTsim e utilizando gás saturado e gas com umidades de 2, 4 e 10 lb/MMscf como exemplos respectivamente de uma desidratação ideal, uma desidratação que usualmente é satisfatória e uma desidratação com baixa eficiência.



**Figura 11** - Equilíbrio termodinâmico do hidrato para gás natural com diferentes umidades

### 1.7.2. Temperatura

Os fluidos saem do reservatório a altas temperaturas e, por este motivo, estão fora das condições da formação de hidrato. Os oleodutos podem receber isolamento térmico a fim de manter esta alta temperatura durante todo percurso e evitar além do hidrato, a precipitação de parafinas que também ocorre devido à redução da temperatura. Para gasodutos de exportação, dois fatores impedem a viabilidade de se utilizar o isolamento térmico. O primeiro deles é a baixa capacidade calorífica do gás,

que faz com que pequenas trocas de calor sejam suficientes para uma grande redução na temperatura, e o outro são as grandes extensões dos dutos sob a baixa temperatura encontrada no fundo do mar.

### **1.7.3. Pressão**

A pressão é a principal variável utilizada para a dissociação dos cristais de hidrato quando a formação não pôde ser evitada, mas não consiste em alternativa para prevenir a formação dos mesmos.

A energia potencial na forma de pressão é a principal fonte de energia que permite o escoamento de óleo e gás. Nos poços, o escoamento é dependente da pressão do reservatório, e pode ser auxiliado por bombas, enquanto que na exportação de gás das unidades produtoras até as unidades de tratamento, a pressão pode ser elevada através de compressores. Para exportar grandes quantidades de gás através de gasodutos com diâmetros comercialmente viáveis, é necessário que este gás seja pressurizado, não sendo possível reduzir a pressão sem que isto afete a capacidade do escoamento.

### **1.7.4. Inibidores**

Os inibidores estão entre as principais alternativas para evitar a formação de hidratos. Eles podem ser divididos em três classes:

- Inibidores termodinâmicos
- Inibidores cinéticos
- Antiaglomerantes

Inibidores termodinâmicos como metanol, etanol ou monoetilenoglicol (MEG), vêm sendo efetivos para evitar a formação de hidratos nos últimos 75 anos <sup>11</sup>. A motivação para a pesquisa de alternativas para os inibidores termodinâmicos se dá por motivos econômicos e ambientais. <sup>15</sup> Lorimer (2009) <sup>16</sup> traz um claro exemplo da produção no campo de Ormen Lange, no mar do Norte. O campo produz 2 milhões de metros cúbicos de gás por dia. Para a inibição termodinâmica são requeridos de 175 a 210 m<sup>3</sup> de MEG por milhão de m<sup>3</sup> de gás produzido. Somente a necessidade deste campo representa uma fração considerável de todo MEG produzido no mundo.

Os inibidores cinéticos e antiaglomerantes são conhecidos como inibidores de baixa dosagem (LDHI - do inglês *low-dosage hydrate inhibitor*) e parecem ser uma alternativa interessante, tanto economicamente, quanto operacionalmente. Testes de campo já foram realizados, observando-se uma redução na vazão de inibidor de hidratos em aproximadamente 40 vezes. <sup>17</sup>

#### 1.7.4.1. Inibidores termodinâmicos

Os inibidores termodinâmicos são assim chamados por alterarem as condições termodinâmicas de formação dos hidratos. Na sua presença, os cristais de hidratos serão formados em temperaturas menores, considerando-se a mesma pressão. Assim, pode-se tirar o sistema de produção da região de formação de hidratos adicionando-se a concentração adequada destes inibidores.

O primeiro método para determinar a concentração necessária de inibidor termodinâmico foi proposto por Hammerschmidt em 1939 e consiste na equação:

$$\Delta T = \frac{K \cdot x}{M(100 - Mx)} \quad \text{Eq.11}$$

Na qual  $\Delta T$  é a redução na temperatura de equilíbrio em °C,  $M$  é a massa molar do inibidor em g/mol,  $x$  é a concentração percentual do inibidor em massa na fase aquosa,  $K$  é uma constante cujo valor depende do inibidor, e para o etanol e metanol é 1228. <sup>18</sup> A equação de Hammerschmidt apresenta boas aproximações para a quantidade necessária de inibidor termodinâmico e por isso ainda é utilizada para se encontrar uma estimativa inicial da dosagem a ser utilizada.

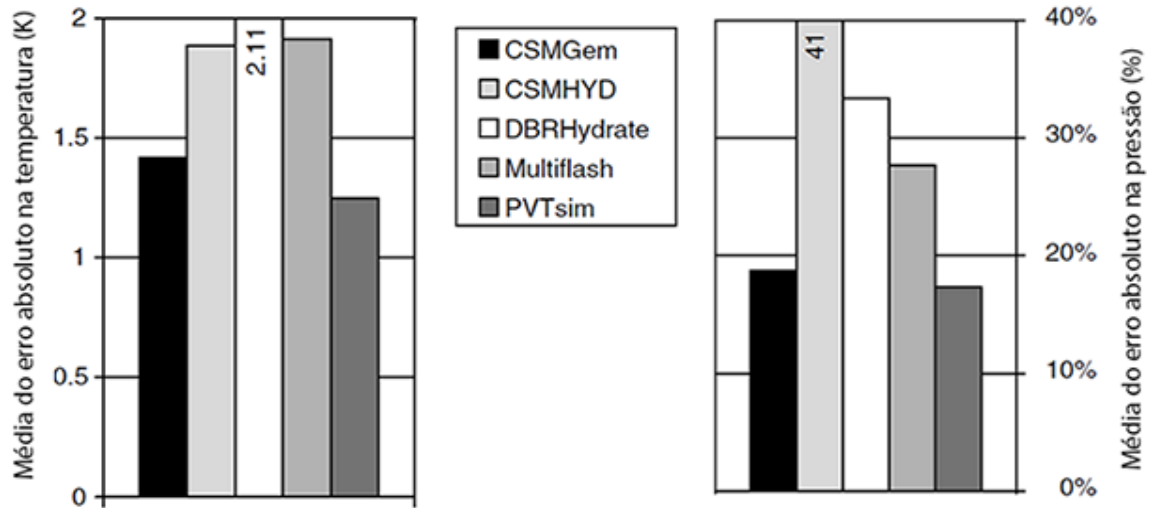
Em 1983, Nilsen e Bucklin desenvolveram uma equação para estimar a variação da temperatura através da adição de metanol, onde  $\Delta T$  é a variação da temperatura em K e  $X_M$  a fração molar de metanol.

$$\Delta T = -72 \ln(1 - x_M) \quad \text{Eq.12}$$

Apesar de ter sido desenvolvida para ser utilizada apenas com metanol, a equação é, na verdade, independente da escolha do inibidor e pode ser utilizada com outros inibidores <sup>19</sup>.

Atualmente, os aplicativos comerciais que simulam o equilíbrio termodinâmico na formação de hidratos também calculam o efeito do deslocamento da curva para diferentes inibidores. A Figura 12 mostra uma comparação da acurácia dos principais

programas comerciais em calcular vinte e nove diferentes pontos de equilíbrio na presença de metanol.



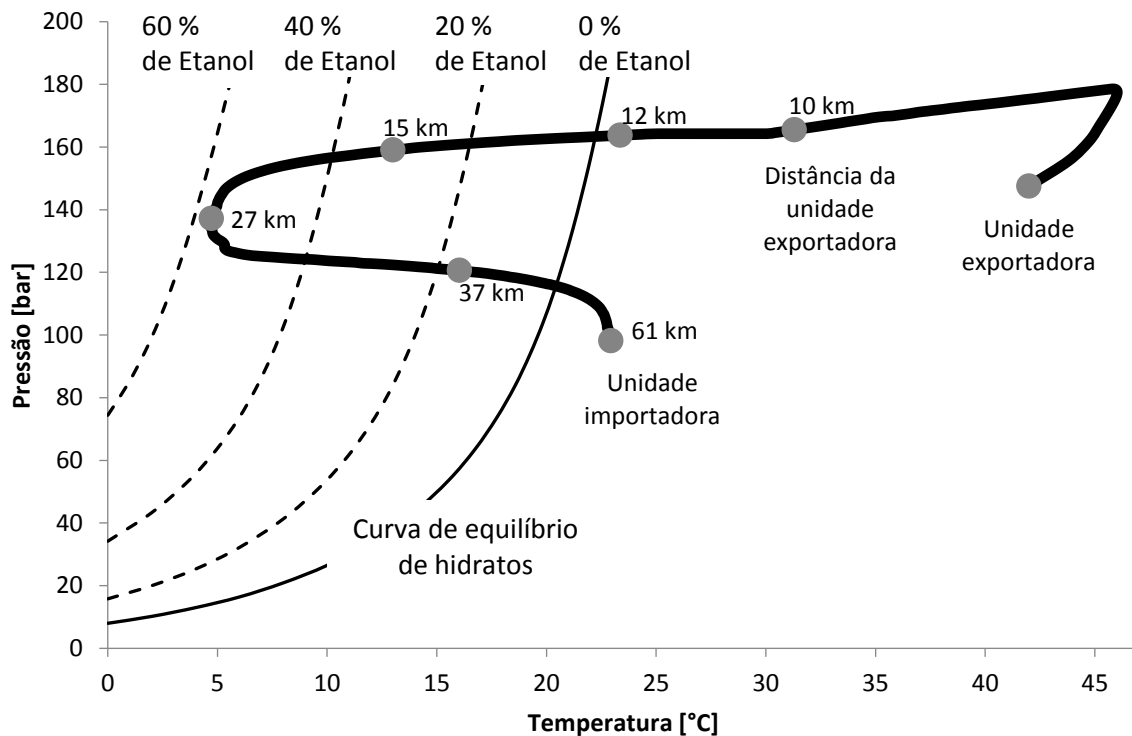
**Figura 12** - Comparação entre a predição da pressão e temperatura de equilíbrio com a atuação de metanol em diferentes softwares comerciais. <sup>10</sup>

Os inibidores termodinâmicos normalmente utilizados pela indústria são álcoois ou glicóis. Estes compostos, por possuírem o grupo O-H, são capazes de interagir com a água para estabelecer ligações de hidrogênio entre eles. Uma vez formada uma ligação de hidrogênio entre uma molécula de água e uma molécula de inibidor, a água deixa de estar disponível para formar as estruturas que originam as cavidades e, posteriormente, os cristais de hidrato. Em vários exemplos de condições de temperatura e pressão presentes nos campos de produção “*offshore*” (localizado ou operado no mar), para que o efeito da redução da atividade da água através da interação com inibidores termodinâmicos seja satisfatório, é necessário que a massa de inibidor injetado seja da mesma ordem de grandeza da massa de água escoada pelo sistema.

O monoetilenoglicol (MEG) é o inibidor termodinâmico mais utilizado quando é possível estabelecer um circuito fechado e, ao final do escoamento recuperá-lo, tratá-lo e injetá-lo novamente. Quando a recuperação não é possível, o inibidor mais utilizado é o metanol. <sup>11</sup> A Petrobras utiliza o etanol por questões relacionadas ao mercado brasileiro e também por questões de segurança, uma vez que o metanol é tóxico e pode levar a óbito ou causar cegueira quando em contato com os operadores. Além disto, ele pode gerar chamas incolores, dificultando sua identificação e combate.

O fato de o etanol ser pouco utilizado mundialmente, quando comparado ao MEG e ao metanol, faz com que as publicações científicas relacionadas aos estudos envolvendo etanol sejam menos frequentes que as publicações envolvendo MEG e metanol.

A Figura 13 mostra um exemplo de utilização do etanol para inibição de hidrato em um gasoduto. A curva de maior espessura representa o perfil pressão *versus* temperatura do gás da unidade exportadora até a unidade importadora. A pressão inicial de exportação é de 150 bar e a temperatura é de aproximadamente 40 °C. A elevação inicial de pressão se dá devido ao peso da coluna de gás, em um exemplo onde o início do escoamento é um trecho em catenária descendente até o leito submarino, deste ponto em diante a pressão cai devido ao atrito do escoamento. Já a temperatura cai até entrar em equilíbrio com o fundo do mar que, em altas profundidades, é próximo a 4 °C, e ao se aproximar do trecho terrestre, a temperatura se eleva até chegar a temperatura ambiente da superfície.



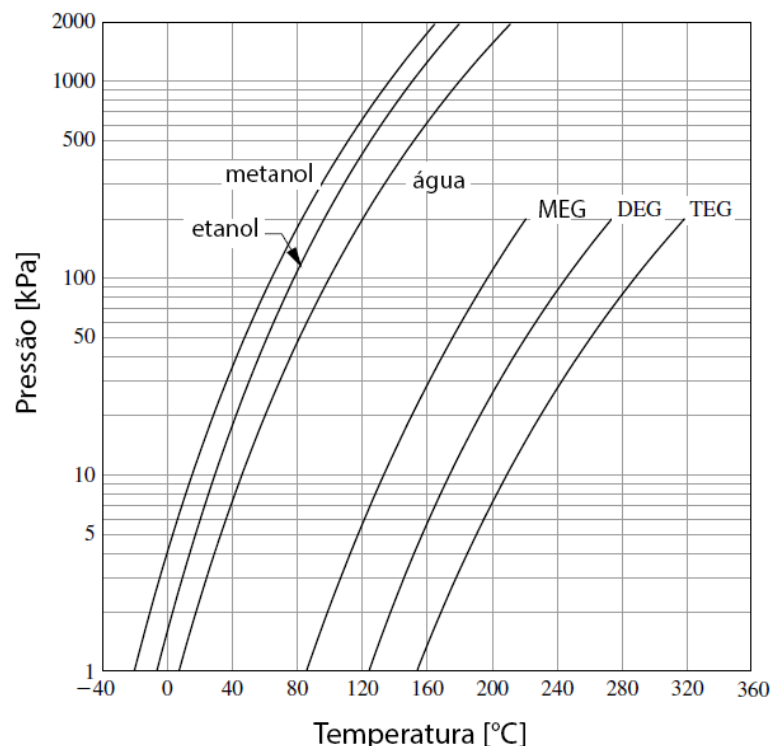
**Figura 13** – Diagrama de pressão versus temperatura do escoamento de gás e necessidade de inibição de hidrato

Para que não haja formação de hidratos em nenhum ponto do escoamento apresentado neste exemplo, é necessário que a curva de equilíbrio termodinâmico

seja deslocada suficientemente para que o perfil de escoamento não a toque em nenhum momento. Portanto, torna-se necessário que a mistura líquida contendo água e etanol tenha um percentual de, aproximadamente, 60 % em massa de etanol.

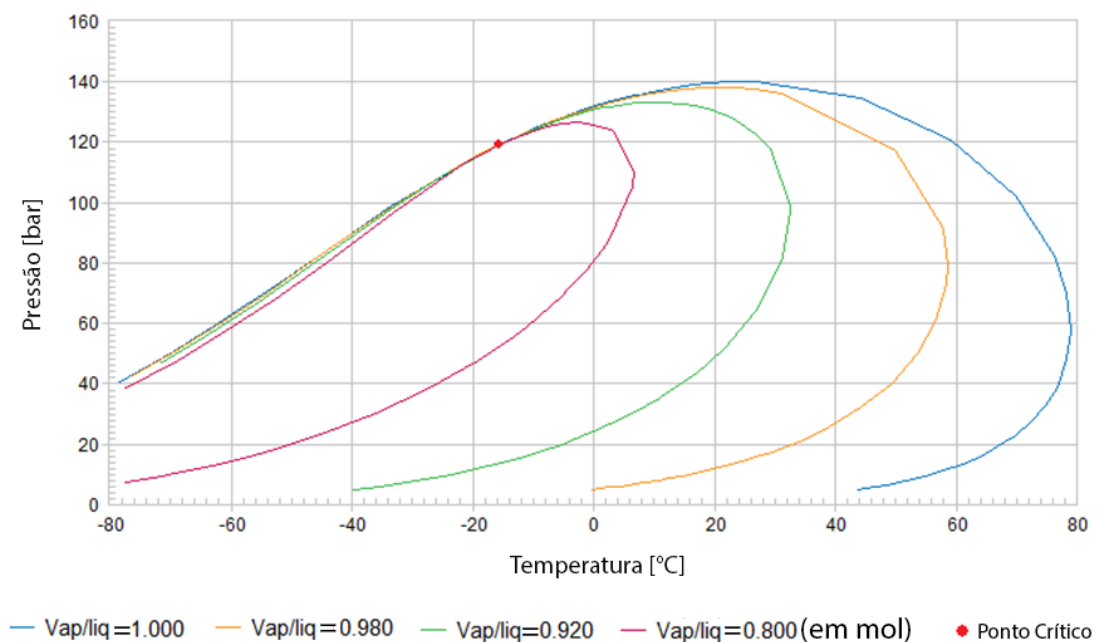
Para garantir que toda massa de água esteja misturada ao etanol na proporção adequada, a dosagem deve levar em conta ainda outros fatores. O primeiro deles é a evaporação do álcool.

A Figura 14 mostra a comparação entre as pressões de vapor dos principais inibidores termodinâmicos utilizados e da água. Nela podemos notar que as pressões de vapor do MEG, DEG e TEG são baixas quando comparadas à da água e, portanto, estes inibidores não apresentam problemas relacionados à perda para a fase gasosa. O etanol e o metanol, por sua vez, apresentam pressões de vapor maiores que a própria água e, durante o escoamento, parte da massa que foi injetada para compor a mistura líquida que inibiria a água, na verdade estará livre na fase vapor. Por este motivo, torna-se necessária a injeção de excesso de inibidor.



**Figura 14** - Pressão de vapor dos principais inibidores termodinâmicos e da água - adaptado de John Carrol (2009)<sup>19</sup>

O segundo fator a ser considerado na injeção de inibidor termodinâmico é a perda de inibidor para a fase condensada. Seja no escoamento oriundo diretamente de poço, seja na exportação de gás natural de uma plataforma após separação e compressão, a proporção de gás e líquido ao longo do duto se altera. A Figura 15 mostra os envelopes de fases com diferentes percentuais molares das fases líquida e vapor para um exemplo hipotético de uma composição de gás natural exportado por uma plataforma (cálculos realizados através do software PVTsim). Desta maneira, em um escoamento partindo de pressões elevadas, mesmo que não haja nenhum hidrocarboneto líquido no início da exportação, à medida que a pressão ou a temperatura diminuem, a fase líquida surge e aumenta gradualmente. Por possuírem partes polares e partes apolares, os inibidores termodinâmicos que estiverem na fase líquida irão se misturar tanto à fase hidrocarboneto quanto à fase água e somente o percentual misturado à fase água é efetivo na inibição de hidrato, sendo o restante considerado perda. Experimentos mostram que as perdas de MEG para fase hidrocarboneto é cerca de 100 vezes menor que as perdas de metanol.<sup>19</sup>



**Figura 15** - Envelope de fases de uma mistura de gás natural não tratado

O terceiro fator a ser considerado é o escoamento dos fluidos. Como a água, os inibidores termodinâmicos e os hidrocarbonetos mudam de fase durante o escoamento e em proporções distintas. É preciso garantir que, quando houver a condensação de água, haverá necessariamente condensação de inibidor no mesmo

local ou fluxo deste inibidor já na fase líquida, que garanta a mistura destes dois componentes.

Todos estes fatores somados às incertezas de cálculos e incertezas de medição fazem com que os inibidores sejam injetados em excesso e, por consequência, o volume gasto com a inibição é ainda maior que o teoricamente necessário.

#### **1.7.4.2 Inibidores Cinéticos**

Os inibidores cinéticos não impedem que os fluidos entrem na região de formação de hidratos, pois eles não alteram as condições de equilíbrio termodinâmico. A atuação destes inibidores depende do tempo e consiste em atrasar o processo de nucleação e crescimento dos cristais, tornando-os lentos o suficiente para que o escoamento ocorra sem problemas.

A história dos inibidores de baixa dosagem começa na década de 1970, com o engenheiro russo Kuliev, que decidiu adicionar surfactantes em seus poços de gás com problemas relacionados à formação de hidratos e, desta maneira, conseguiu afastar o problema mesmo sem o entendimento do mecanismo de inibição. Em 1987, várias patentes foram registradas pelo Instituto Francês de Petróleo para o uso de surfactantes como inibidores de hidrato.<sup>20</sup> Ainda na década de 80, a Colorado School of Mines (CSM) nos Estados Unidos e a PROFF, na Noruega, iniciaram pesquisas para desenvolver produtos capazes de inibir a formação de hidratos com baixas dosagens.

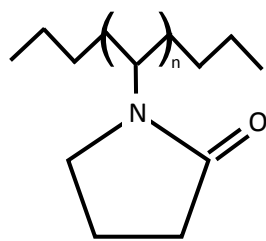
Em 1991, a CSM identificou o efeito da polivinilpirrolidona (PVP) em retardar a formação e a aglomeração de hidratos. Posteriormente, outros compostos também foram identificados com bons resultados, entre eles a polivinilcaprolactama (PVCap) e o Gaffix VC-713. Deste momento em diante diversas empresas começaram a desenvolver e testar as combinações destes e outros polímeros para atrasar a formação de hidratos.

Em 1994, as empresas ISP e BASF apresentaram os primeiros produtos comerciais de inibidores cinéticos de hidratos e, em 1995, a Arco realizou os primeiros testes em campo, seguida pela Texaco e BP. Os testes apresentaram resultados positivos apenas para sub-resfriamentos inferiores a 10 °C. Este resultado levou a BP,

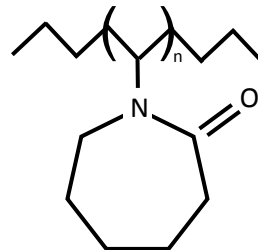
em 1996, a substituir o uso do metanol para o inibidor cinético no campo *West Sole* onde o sub-resfriamento não ultrapassava 8 °C. <sup>20</sup>

Apesar de resultados positivos em testes de campo, a utilização dos inibidores cinéticos de hidrato ainda se encontra limitada pelo sub-resfriamento que não deve exceder os 10 °C. Com o desenvolvimento de campos *offshore* e com lâminas d'água profundas, aumenta-se a necessidade de inibidores capazes de alcançar bons desempenhos mesmo com grandes sub-resfriamentos.

Ainda hoje, os principais inibidores cinéticos são sintetizados a partir dos monômeros vinilpirrolidona (VP) ou vinilcaprolactama (VCap). Na Figura 16 visualizam-se as estruturas dos principais polímeros presentes nos inibidores cinéticos.



Poli-Vinilpirrolidona (PVP)



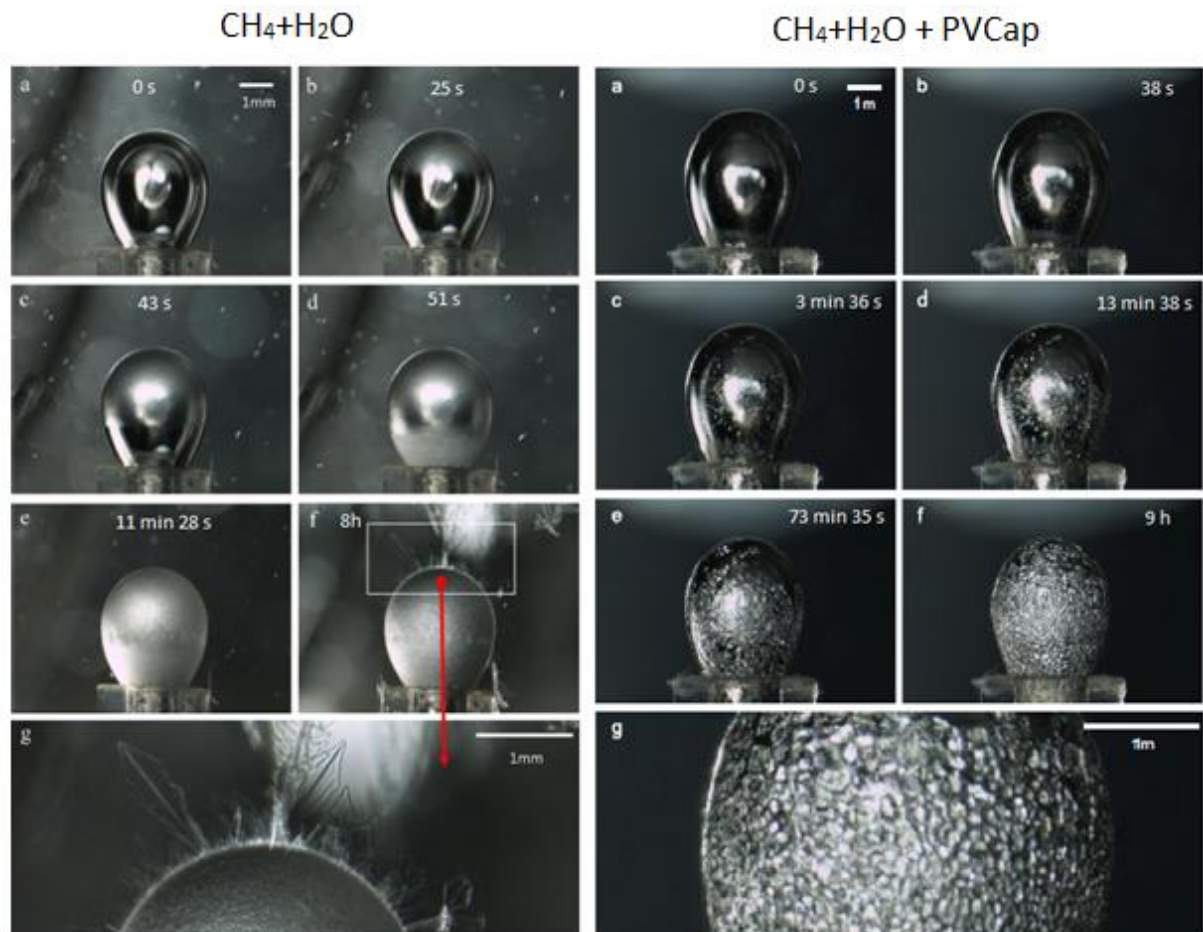
Poli-Vinilcaprolactama (PVCaP)

**Figura 16-** Estrutura molecular dos principais polímeros utilizados como inibidores cinéticos.

Os polímeros que constituem o princípio ativo dos inibidores cinéticos normalmente são diluídos em MEG ou metanol, e esta composição é injetada nos dutos para se misturar à água líquida e impedir a formação de hidratos, pelo menos por um período suficientemente longo para que a água percorra todo duto. Estas estruturas são capazes de se aderir às estruturas dos núcleos de hidrato em formação e, assim, atrapalhar o crescimento do cristal. <sup>21</sup>

Diversos estudos buscam entender com mais clareza o mecanismo de atuação dos inibidores cinéticos. Lee (2014) <sup>22</sup> fotografou a formação de hidratos na superfície de uma bolha de gás. A Figura 17 mostra fotos tiradas em diferentes momentos do experimento. Na coluna da esquerda são apresentadas as fotos onde a cristalização ocorreu apenas na presença de metano e água, nela é possível ver vários cristais de hidratos originados na parte líquida que se formaram a partir do gás dissolvido na água e, posteriormente, uma superfície é formada e cresce até envolver toda bolha. Após toda bolha ser envolvida, os cristais continuam a crescer a partir da bolha em diversas direções. Já na coluna da direita, em que foi adicionado o PVCap, não é

possível identificar cristais de hidrato dispersos na fase líquida e os cristais se formam na superfície da bolha de maneira independente.



**Figura 17** - Formação de hidrato em uma bolha de gás - adaptado de Lee (2014).<sup>22</sup>

Ao contrário do fenômeno termodinâmico que já é bem conhecido e previsível, o comportamento cinético ainda não é completamente dominado, não havendo ferramenta disponível no mercado capaz de prever, com boa acurácia, o tempo necessário para que um processo de formação de hidratos se inicie e se desenvolva.

Para prever o desempenho destes inibidores, diversas metodologias experimentais foram desenvolvidas. Os testes mais comuns, para sistemas de gás dominado, consistem em manter uma amostra dentro de uma célula com agitação constante, ou em um “mini-loop” com fluxo turbulento e medir o tempo necessário até que seja perceptível a queda de pressão devido a formação de hidratos. Para testar o desempenho em sistemas de óleo dominado, utiliza-se, também, células tubulares com uma esfera metálica dentro. Estas células alternam constantemente sua inclinação para que a esfera metálica deslize em seu interior. Neste procedimento é

medido o tempo necessário para o completo deslizamento da esfera. Uma vez formado, os hidratos dificultam este deslizamento aumentando o tempo.

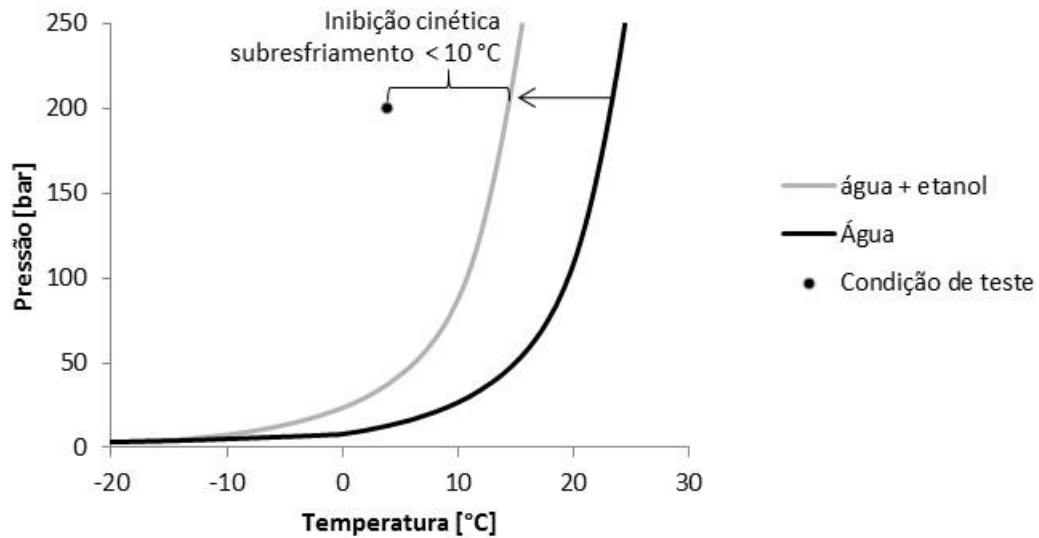
#### **1.7.4.3 Antiaglomerantes**

Os antiaglomerantes não inibem a formação do hidrato. Sua atuação consiste em impedir que os cristais de hidrato formem plugues capazes de obstruir o fluxo de óleo e gás.<sup>23</sup> Em um sistema inibido por antiaglomerantes, os cristais de hidrato formados devem ser carregados pelo escoamento, por isto sua utilização é mais indicada em sistemas de óleo dominado.

#### **1.7.4.4 Inibição combinada**

Para sistemas de produção em águas profundas o sub-resfriamento ultrapassa 10 °C frequentemente, tornando não indicado o uso dos inibidores cinéticos. A utilização de inibidores termodinâmicos se dá em uma concentração usualmente próximo de 50 % em massa (baseado na fase aquosa). Este teor resulta na utilização de grandes quantidades de inibidor trazendo implicações negativas do ponto de vista ambiental e econômico.

Uma alternativa nestas situações é realizar uma inibição combinada. Nesta estratégia, os inibidores termodinâmicos deslocam a curva de equilíbrio até um ponto onde o sub-resfriamento passa a ser inferior a 10 °C. Nestas condições, os inibidores cinéticos passariam a ter um bom desempenho. A Figura 18 mostra graficamente a proposta da atuação dos dois inibidores em conjunto.



**Figura 18** - Curva de equilíbrio termodinâmico na estratégia da inibição combinada

Ao se utilizar um inibidor cinético, por exemplo, combinado ao etanol como inibidor termodinâmico, estes compostos passam a interagir e o efeito de inibição pode ser diferente do esperado. Esta estratégia ainda não possui uma quantidade satisfatória de testes para ser considerada eficiente e vem sendo alvo de vários estudos recentes.

## 1.8 Estado da arte

A combinação entre inibidores termodinâmicos e cinéticos vem se mostrando uma alternativa para reduzir o volume requerido de inibidores termodinâmicos e ao mesmo tempo possibilitar a utilização dos inibidores cinéticos em cenários de grandes sub-resfriamentos.<sup>24</sup> Vários estudos foram conduzidos com o intuito de compreender a interação entre os efeitos destes dois tipos de inibição.

Tohidi e Yang (2011)<sup>25</sup> estudaram a sinergia entre PVCap e vários tipos de glicóis. Os resultados apresentados na Tabela 3 foram obtidos utilizando-se uma dosagem de 0,5 % (m/m) de PVCap e 0,75 % (m/m) dos glicóis. Os experimentos se iniciaram 1,5 °C acima da temperatura de formação de hidratos e a amostra foi resfriada a 8 °C/h, até um sub-resfriamento de 15 °C, sem agitação. Os tempos de nucleação e crescimento dos cristais de hidrato foram determinados através da variação na amplitude da Transformada Rápida de Fourier em um sinal de ultrassom

aplicado na amostra. Foi verificada notável sinergia entre os compostos. Os glicóis proporcionaram aumento tanto no tempo de nucleação, quanto no tempo de crescimento dos hidratos. Concluiu-se, também, que o efeito está associado ao tamanho da molécula de glicol sendo mais pronunciado em moléculas maiores.

**Tabela 3-** Atraso no tempo de nucleação e crescimento gerado pela inibição combinada de glicóis com PVCap - adaptado de Tohidi e Yang (2011)<sup>25</sup>

			Tempo de nucleação [h]	Atraso do crescimento [h]
Somente PVCap			1,00	6,5
Composto adicionado ao PVCap	Mass molar [g/mol]	Estrutura molecular		
Etileno glicol monobutil eter	118,11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,50	29,5
Etileno glicol dietil eter	118,11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	1,50	>48
Etileno glicol etil eter	90,12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,70	25,5
Etileno glicol fenil eter	138,16	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,90	>48
Propileno glicol propil ether	118,11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	7,0 / 2,5*	> 47 / 43*
propileno glicol metil eter	90,12	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	2,30	3,7
propileno glicol fenil eter	152,12	$(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$	1,50	>48

\* Resultado da repetição do teste

Lou (2016)<sup>26</sup> também identificou que a atuação do etanol, metanol e MEG em baixas concentrações (0,225 % e 0,450 %) em conjunto com inibidores cinéticos podem melhorar o desempenho dos mesmos. Em seus experimentos, foi identificado um considerável aumento no tempo necessário para que a formação de hidratos fosse capaz de impedir o movimento do agitador magnético. Também foi identificado, por meio da medição da concentração de inibidor cinético na fase líquida, que a adição de etanol na proporção de 0,225 % eleva a adsorção do inibidor na fase hidrato formada, melhorando seu desempenho.

Foi desenvolvido na Heriot-Watt University, em 2011, um método para avaliar o desempenho de inibidores cinéticos com o intuito de aumentar a repetibilidade dos resultados<sup>27</sup> e com ele foram testados os desempenhos dos inibidores e a sinergia deles com diferentes compostos.<sup>28</sup> Na metodologia utilizada, a amostra é resfriada

rapidamente até que ocorra a formação do hidrato, em seguida ela é aquecida para que parte dele se dissocie, permanecendo uma pequena fração da amostra ainda na fase hidrato. Após este procedimento, a amostra é resfriada e aquecida diversas vezes em diferentes velocidades para que a formação de hidratos seja investigada e, por fim, classifica-se intervalos de sub-resfriamentos pelas siglas CIR (*Complete Inhibition Region*), RGR (*Reduced Growth rate Region*), e RFR (*Rapid Failure Region*) que correspondem às regiões onde não há formação de hidratos, onde o crescimento é lento e onde o crescimento é rápido, respectivamente.

Em estudos recentes foram divulgados resultados apresentando boa sinergia entre o MEG e o PVCap tanto para baixas, quanto para altas concentrações de MEG. Já a utilização de etanol e metanol se mostrou efetiva apenas a baixas concentrações. Segundo os testes, nas amostras contendo apenas água, gás metano e PVCap 0,5 % (m/m), o sub-resfriamento de 5 °C determina a região CIR, onde não ocorre formação de hidratos mesmo após longos períodos de tempo. Deslocando a curva de equilíbrio termodinâmico com 2,5 % de etanol, esta mesma região passa a suportar um sub-resfriamento de apenas 4 °C e, quando o equilíbrio termodinâmico é deslocado com 50 % de etanol, a região CIR deixa de existir.<sup>29</sup> Dentre as possibilidades levantadas para a redução da eficiência do etanol em altas concentrações, está o fato de que ele pode fazer parte da formação dos cristais de hidratos sendo a molécula hóspede aprisionada nas cavidades grandes da estrutura II.<sup>30, 31</sup>

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 – Objetivos gerais**

Este trabalho teve por objetivo geral estudar a cinética da formação de hidratos em sistemas de gás e investigar o desempenho de inibidores cinéticos na presença de etanol.

### **2.2 – Objetivos Específicos**

- Identificar o desempenho dos inibidores cinéticos comerciais na presença de etanol em termos de tempo de indução e tempo de crescimento dos cristais a partir de testes em reatores de alta pressão.

- Comparar o desempenho da combinação de inibidores cinéticos e termodinâmicos em diferentes sub-resfriamentos e diferentes concentrações;

- Verificar qual cenário viabiliza a utilização da inibição cinética combinada com a termodinâmica em gasodutos;

- Associar a influência do etanol no desempenho dos inibidores cinéticos aos mecanismos de inibição propostos na literatura.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os principais parâmetros medidos neste trabalho foram o tempo de indução e de crescimento dos cristais, ou seja, o tempo necessário até que o processo de formação de hidratos possa ser detectado e, a partir deste momento, o tempo até que a cristalização se desenvolva.

#### 3.1 Preparo das soluções

No procedimento foi realizada a pesagem da massa de etanol, com posterior adição de água garantindo a proporção desejada de etanol em massa. As misturas foram realizadas com o etanol resfriado a aproximadamente,  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  para evitar evaporação. Nas amostras contendo inibidor cinético, foram realizadas as pesagens do inibidor e posteriormente adicionada a mistura água e etanol na proporção de massa de 3 % do inibidor e 97 % da mistura água e etanol. A agitação foi realizada utilizando um bastão de vidro até a homogeneização da mistura.

Cada mistura líquida foi utilizada apenas uma vez, sendo a repetição da condição de teste realizada com nova amostra. Esta medida foi tomada para evitar a influência de uma cristalização anterior no experimento seguinte. Este fenômeno é conhecido como efeito memória, e poderia reduzir o tempo de indução caso fosse utilizada a mesma amostra.<sup>35</sup> Foram realizados 3 ensaios para cada condição de teste.

#### 3.2 Condições de teste

Para a realização dos experimentos foi escolhida a temperatura de  $4^{\circ}\text{C}$ , que representa a temperatura de maior densidade da água líquida. Esta é a temperatura presente no mar em profundidades superiores a 950 metros; portanto, é uma temperatura comum de operação dos gasodutos de campos de produção “*offshore*”. As pressões de teste escolhidas foram 100 e 200 bar, também comumente encontradas em gasodutos.

A agitação do fluido também exerce influência no processo de nucleação. Na literatura, os experimentos de formação de hidrato, usualmente utilizam rotações que

variam entre 400 e 800 rotações por minuto.<sup>32-34</sup> Neste trabalho, as amostras foram agitadas durante todos os experimentos a 500 rotações por minutos.

Os testes foram divididos em três fases. Na primeira fase a pressão e temperatura foram mantidas constantes enquanto foram variados os inibidores e a dosagem de etanol, esta fase tem por objetivo identificar o desempenho de cada inibidor sozinho e combinado a uma baixa dosagem etanol (10 %). Na segunda fase manteve-se constante o sub-resfriamento e a pressão, para isto variou-se a temperatura do teste e utilização ou não de etanol. Esta fase teve por objetivo avaliar a estratégia de inibição combinada e verificar o desempenho do inibidor cinético na presença de uma dosagem maior de etanol (30 %) comparando ao desempenho no mesmo sub-resfriamento sem a combinação com etanol. Por fim a terceira fase manteve constantes os parâmetros de pressão, temperatura, e inibidor termodinâmico, variando apenas a dosagem de inibidor cinético. Esta fase teve por objetivo validar a premissa de que a partir de uma certa dosagem o desempenho do inibidor cinético passa a ser pouco afetado pela variação em sua concentração, e que este ponto ocorre com dosagens inferiores a 3 %. A **Tabela 4** apresenta os valores escolhidos de pressão, temperatura, sub-resfriamentos e dosagem de inibidores para cada fase de testes.

**Tabela 4** - parâmetros escolhidos para cada fase dos testes

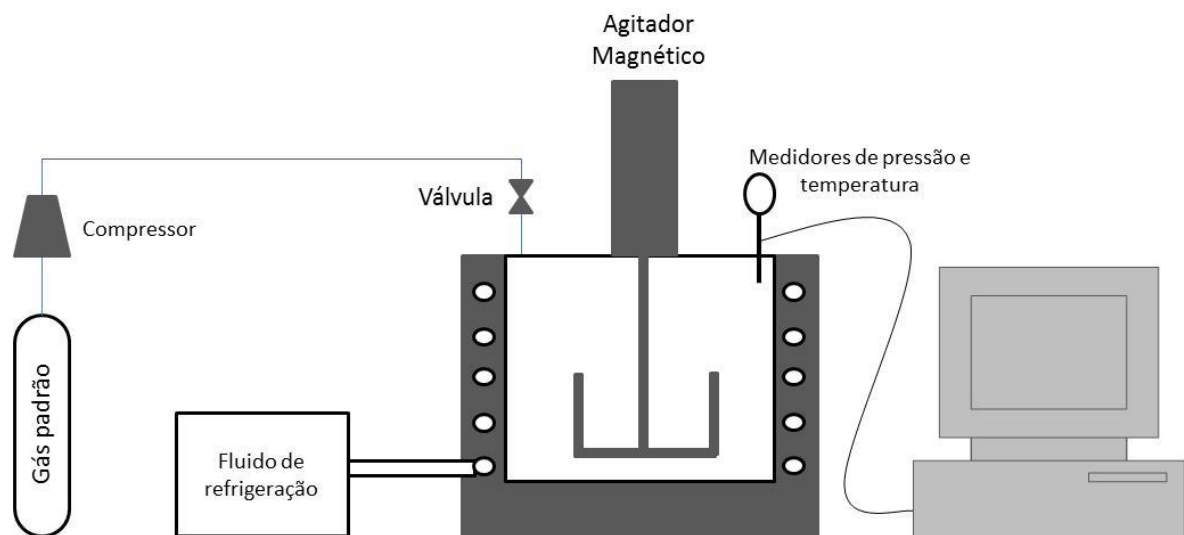
Testes	Pressão	Temp.	Sub-resfriamento	Inibidor	Dosagem de etanol	Dosagem de inibidor cinético
Comparação de 3 inibidores Cinéticos	100 bar	4 °C	15,6 °C e 12,8 °C	A, B e C	0 e 10 %	3 %
Comparação entre inibição termodinâmica, cinética e combinada	200 bar	4 °C	10 °C	C	0 e 30 %	0 e 3 %
Comparação entre dosagens de cinético	200 bar	13 °C	10 °C	C	0 %	1 e 3 %

### 3.3 Materiais utilizados

Neste trabalho utilizou-se um reator fabricado pela empresa Top Industrie. É um reator cilíndrico, feito de aço inoxidável, com 100 mL de capacidade, capaz de

operar em pressões de até 700 bar e temperaturas na faixa de  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ . O reator não possui janelas de visualização. A temperatura no reator é mantida por um banho termostático, que permite circular o fluido refrigerante (água + glicol) pela jaqueta na qual o reator está imersa.

A temperatura no interior do reator é medida por um termopar, com precisão de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , ligado diretamente a um sistema para aquisição de dados. A pressão no interior do reator é medida por um instrumento de medição de pressão, ligado ao mesmo sistema de aquisição de dados. O sistema de agitação do reator é composto por um agitador magnético de rotação regulável, em cuja haste são posicionadas quatro aletas. Um cilindro contendo a mistura gasosa padrão é conectado a um compressor, que envia o gás a alta pressão ao reator. A Figura 19 mostra o esquemático dos equipamentos utilizados.



**Figura 19** – Esquemático dos equipamentos utilizados para realização dos experimentos.

Neste trabalho foi verificada a capacidade de três diferentes inibidores cinéticos comerciais em retardar a formação de hidrato, e a influência do etanol no desempenho deles. Foram escolhidos os inibidores de três diferentes empresas que serão especificados como A, B e C.

Utilizou-se água destilada, obtida no Laboratório de Garantia de Escoamento do Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) e etanol 99,5 % do fabricante Isofar LTDA. As massas foram determinadas por uma balança com precisão de  $0,01\text{ mg}$ .

O gás utilizado foi fornecido pela empresa White Martins e sua composição foi definida a partir dos valores médios encontrados nas correntes gasosas produzidas no Brasil. A composição do gás utilizado está descrita na Tabela 5.

**Tabela 5** - Composição do gás utilizado nos experimentos

Componente	% molar
CO <sub>2</sub>	0,40
N <sub>2</sub>	0,50
CH <sub>4</sub>	86,85
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,07
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,02
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,05
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,04
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,03
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,02
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,02

### 3.4 Realização dos testes

O procedimento experimental utilizando reatores de alta pressão seguiu os seguintes passos:

- Preparar misturas líquidas contendo água e diferentes combinações de etanol e inibidores cinéticos de hidrato;
- Inserir as quantidades calculadas de líquidos no reator, preenchendo 50 % de seu volume;
- Estabilizar a temperatura do sistema na temperatura desejada de teste;
- Pressurizar até a pressão de teste e isolar o reator;
- Iniciar o teste com o início da agitação.

Nos experimentos realizados a 100 bar o tempo de indução foi determinado como o tempo decorrido desde o início da agitação até o momento em que a pressão do sistema cai 3 bar. O valor de 3 bar foi escolhido após verificação de que a queda de pressão devido à solubilização de gás varia entre 1 e 2 bar. Já o tempo de cristalização foi definido como o tempo transcorrido para que a pressão reduza de 3 a 20 bar. Já nos experimentos realizados a 200 bar, os patamares de pressão que

definem os tempos de indução e cristalização foram alterados para 5 e 25 bar, pois foi verificado que nestes experimentos a pressão inicial teve variação superior a 3 bar antes do processo de crescimento do cristal se iniciar de maneira definitiva.

Registrou-se a corrente elétrica utilizada pelo agitador magnético para manter esta frequência de rotação. O valor da corrente elétrica é proporcional ao torque necessário para realizar a agitação e varia à medida que sólidos passam a fazer parte da mistura aumentando sua viscosidade. A análise desta variável ajuda a entender as características físicas do sólido formado. Entretanto, o cálculo do valor exato do torque não faz parte do escopo deste trabalho, e não traz ganho no entendimento do fenômeno que está sendo estudado.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Testes de três diferentes inibidores comerciais

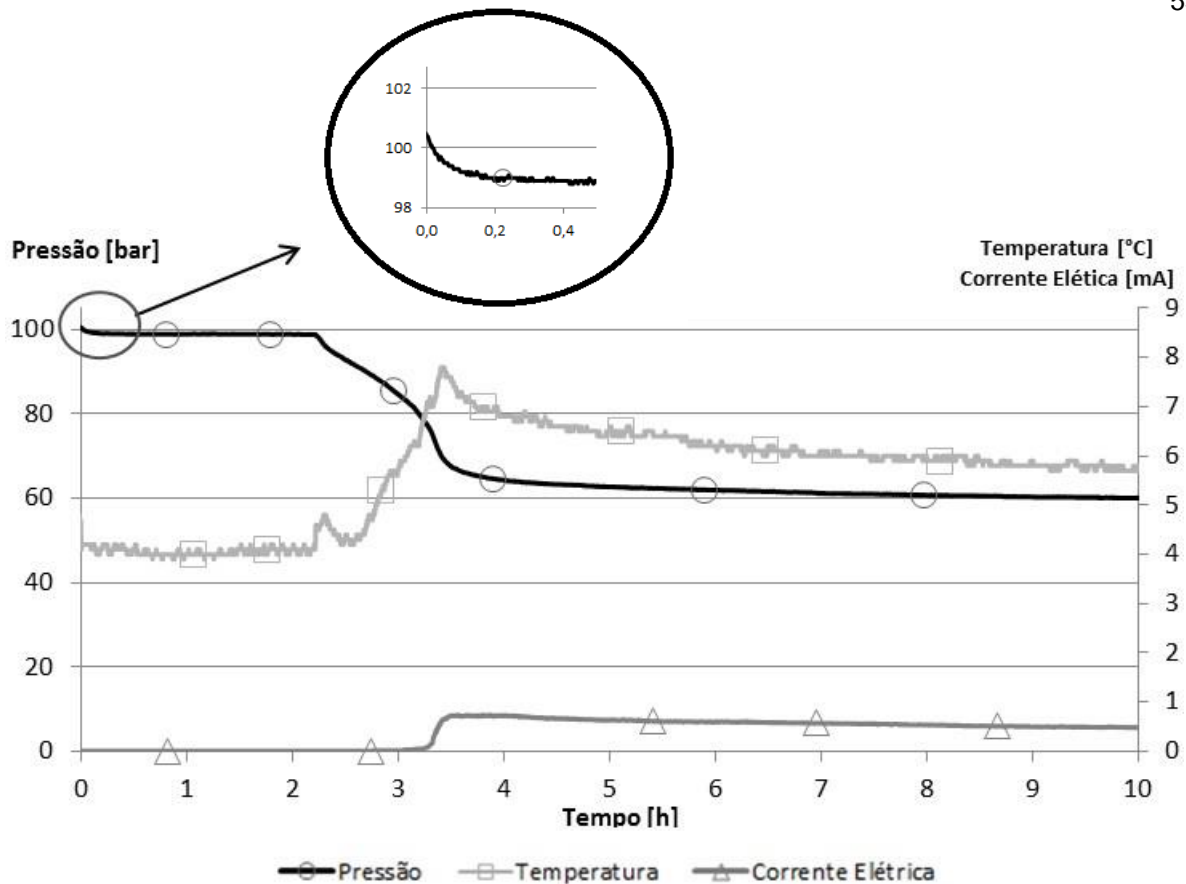
A água pura, na pressão de 100 bar e na presença do gás utilizado nestes experimentos, tem seu equilíbrio de formação de hidrato a 19,6 °C. Portanto, na temperatura de 4 °C, a mistura foi submetida a um sub-resfriamento de 15,6 °C.

Para a total inibição termodinâmica da água, nestas condições de pressão e temperatura, seria necessário preparar uma mistura com 52 % (m/m) de etanol. Já para uma proporção em massa de 10 % de etanol, a temperatura a partir da qual o hidrato começa a ser formado é de 16,8 °C. Os cálculos de temperatura de equilíbrio para formação de hidratos foram realizados utilizando o software PVTsim NOVA versão 1.1 da empresa CALSEP, utilizando água pura (isenta de sais).

Os inibidores cinéticos são utilizados em baixas concentrações, usualmente entre 1 e 3 % em massa em relação à água.<sup>36</sup> Para os testes realizados a 100 bar, foi escolhida uma concentração de 3 %, partindo-se da premissa de se tratar de inibidor em excesso.

Foram realizados vinte quatro testes na pressão de 100 bar e temperatura de 4 °C, conforme procedimento descrito no capítulo anterior. Durante os experimentos foram monitorados os comportamentos de três parâmetros: pressão, temperatura e corrente elétrica do agitador.

A Figura 20 reúne em um mesmo gráfico as três variáveis analisadas. Ela é um exemplo de um resultado típico dos testes. Logo no início é possível notar uma queda sutil de pressão que está associada à dissolução do gás no líquido, esta queda de pressão teve amplitude entre 1 e 2 bar nos experimentos em que foi possível identificá-la com clareza. Em alguns experimentos não foi possível identificá-la devido ao início da formação de hidratos acontecer logo nos primeiros minutos. Neste momento a corrente elétrica do agitador magnético está em 0,01mA suficiente para fornecer torque necessário para o equipamento agitar a mistura de água e etanol a 500 rpm.



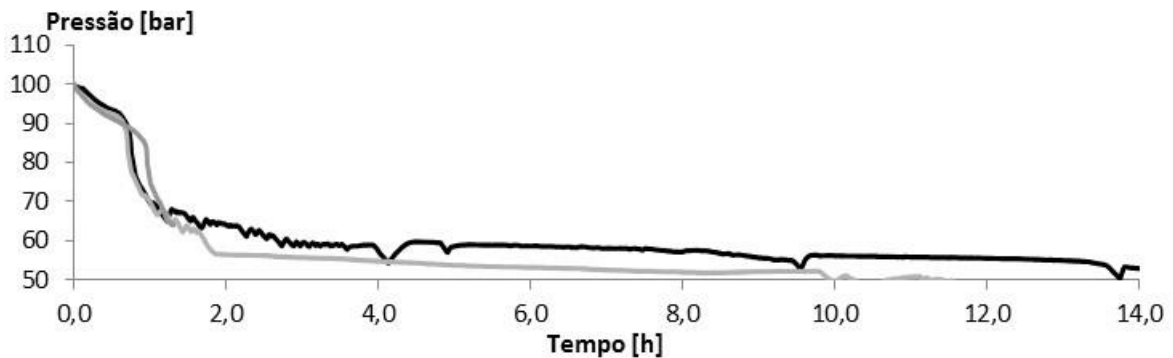
**Figura 20** - Experimento realizado com etanol na concentração de 10 % (m/m)

Após, aproximadamente, 2 horas de pressão estável, é possível notar uma queda de pressão rápida, acompanhada por uma elevação de temperatura, que indica o início da formação de hidratos. A elevação da temperatura evidencia o comportamento exotérmico da nucleação. Neste momento, a corrente elétrica do agitador ainda está muito próxima ao valor encontrado apenas com a mistura líquida. Este comportamento indica que, mesmo havendo formação de sólidos, eles ainda não são capazes de influenciar significativamente na viscosidade do fluido.

No exemplo da Figura 20, minutos depois do início da cristalização a inclinação da queda de pressão diminui e a temperatura começa a retornar para os 4 °C devido à troca de calor com o banho de resfriamento e em seguida é possível perceber um novo aumento na taxa de redução de pressão, um aumento de temperatura e também no torque despendido pelo equipamento para manter a rotação a 500 rpm. O aumento do torque evidencia a presença de cristais sólidos em quantidade suficiente para influenciar a viscosidade do meio e ser detectável pelo misturador magnético.

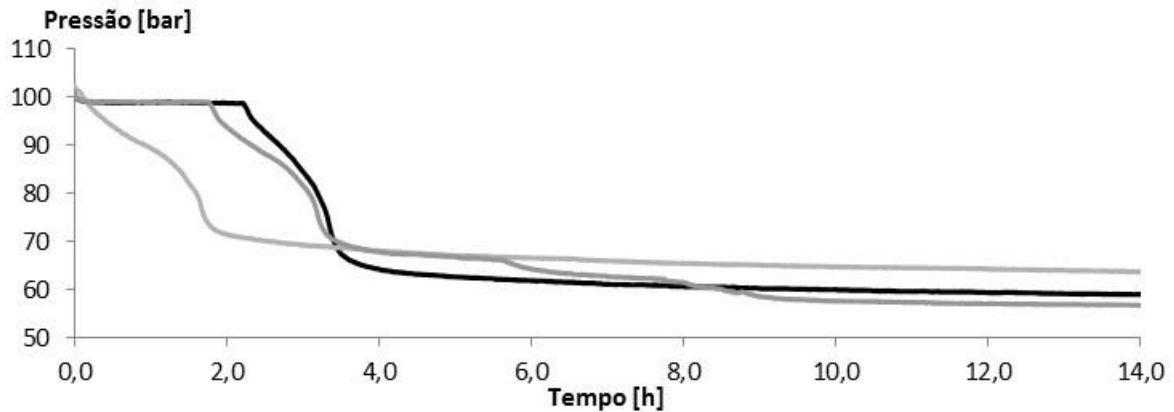
#### 4.1.1. Comportamento da pressão

Os primeiros testes foram realizados sem a presença de inibidores. No início destes testes a queda de pressão se inicia rapidamente, não sendo possível diferenciar as quedas de pressão devido à dissolução de gás na água ou ao início da formação de hidratos. Entretanto, é possível notar nos três ensaios que há duas velocidades distintas de queda de pressão; no início a queda é mais lenta, e é seguida por um aumento de velocidade conforme ocorre o crescimento de cristais de hidrato. O tempo de indução, medido como o tempo necessário para que a pressão caísse 3 bar, foi de 0,11; 0,12 e 0,23 horas. Já o tempo de cristalização, contabilizado a partir do tempo de indução até que a pressão reduzisse 20 bar, foi de 0,55; 0,62 e 0,84 horas (Figura 21).



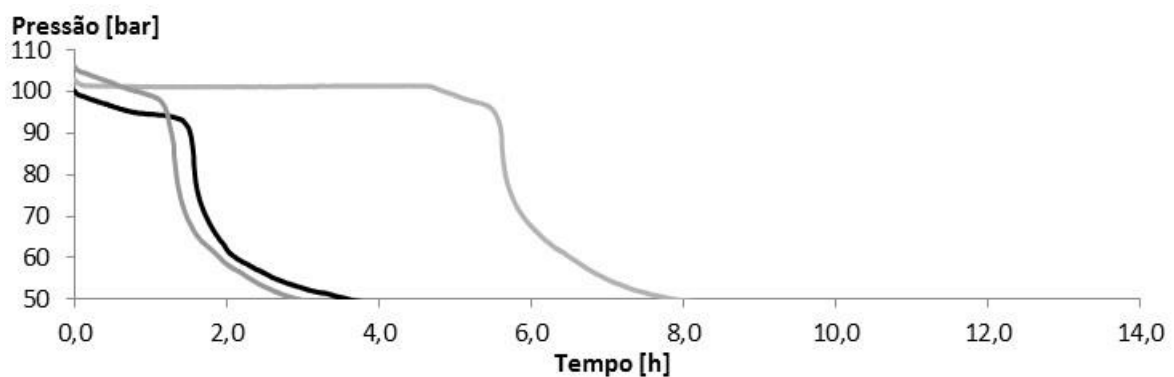
**Figura 21** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água sem inibidores.

Nos ensaios realizados com água e etanol, em uma mistura de 10 % em massa, os tempos de indução foram de 0,15; 1,81 e 2,28 horas (Figura 22). Já os tempos de cristalização foram de 0,90; 1,36 e 1,23 horas. Apesar da dispersão dos resultados, eles permitem a constatação do caráter cinético da atuação do etanol como inibidor de hidratos. Estes aumentos tanto do tempo de indução, como do tempo de cristalização, podem ser admitidos como consequência da redução do sub-resfriamento, uma vez que o etanol desloca a curva de equilíbrio da formação de hidratos para a esquerda. Nos três ensaios as curvas de pressão apresentaram um mesmo comportamento com velocidade de queda inicialmente alta, seguida de redução da velocidade e posterior aumento.

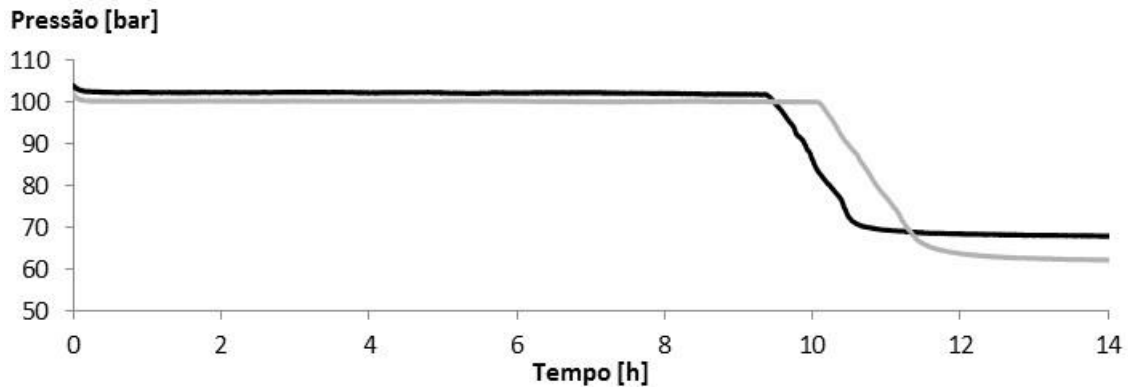


**Figura 22** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água e etanol 10 % (m/m)

Nos ensaios realizados com o inibidor A, em uma concentração de 3 %, os tempos de indução foram de 0,34; 0,38 e 4,86 horas. Já os tempos de cristalização foram de 0,77; 0,97 e 1,20 horas (Figura 23). O mesmo inibidor cinético utilizado em conjunto com etanol (na proporção de 10 % em massa) resultou em um tempo de indução de 9,43 horas e 10,14 horas. Os tempos de cristalização foram de 0,62 e 0,66. Neste caso, apenas dois testes foram realizados (Figura 24). O comportamento da queda de pressão também foi muito semelhante em todos os ensaios realizados, sendo que no teste do Inibidor A sem o etanol, é possível notar claramente a presença de duas inclinações bem distintas das curvas de pressão. Enquanto que, no Inibidor A combinado ao etanol, a inclinação permanece praticamente constante durante o tempo de cristalização.

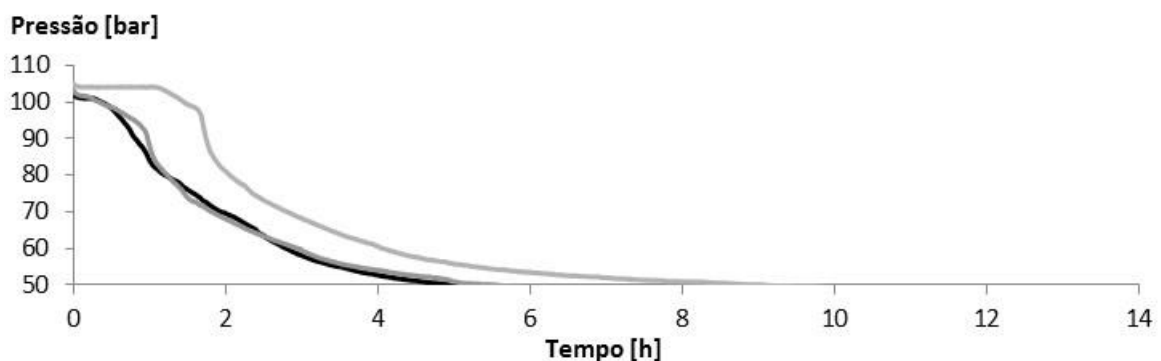


**Figura 23** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água e inibidor A 3 % (m/m)

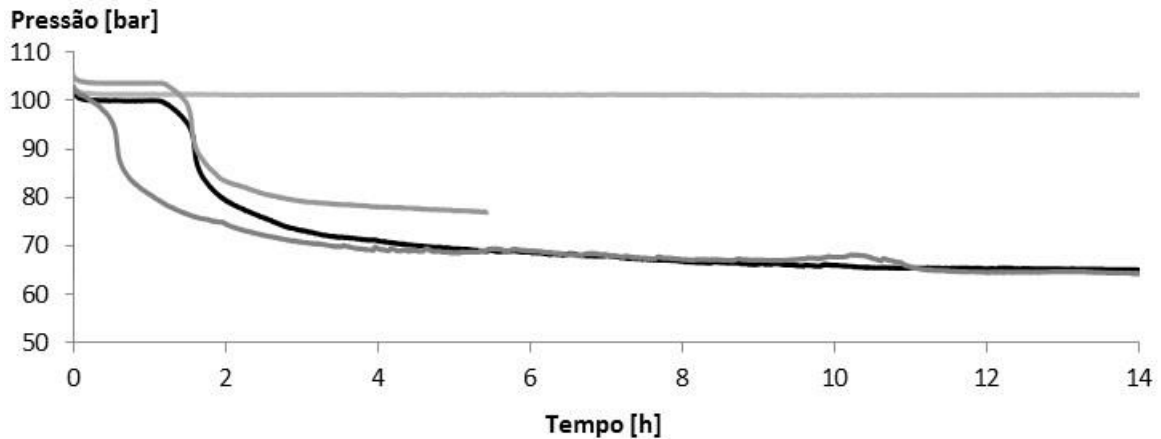


**Figura 24** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água, etanol 10 % (m/m) e Inibidor A 3 % (m/m)

Os ensaios com o inibidor B resultaram em tempos de indução de 0,30; 0,46 e 1,29 horas e tempos de cristalização de 0,54; 0,62 e 0,79 horas (Figura 25). Já o mesmo inibidor combinado com o etanol, resultou em tempos de indução de 0,25; 1,25; 1,54 e 69,77 horas e tempos de cristalização de 0,52; 0,55; 0,56 e 1,05 horas (Figura 26). Para esta condição foram realizados quatro testes devido à alta dispersão de um dos experimentos. Apesar de um resultado com aumento significativo no tempo de indução, ao comparar a curva obtida pelos demais ensaios com as curvas dos ensaios realizados apenas com água e na mistura de água e etanol, verifica-se que o Inibidor B trouxe alteração muito pequena nos tempos de formação de hidratos, mostrando uma pequena eficiência nestas condições de concentração e sub-resfriamento testadas.

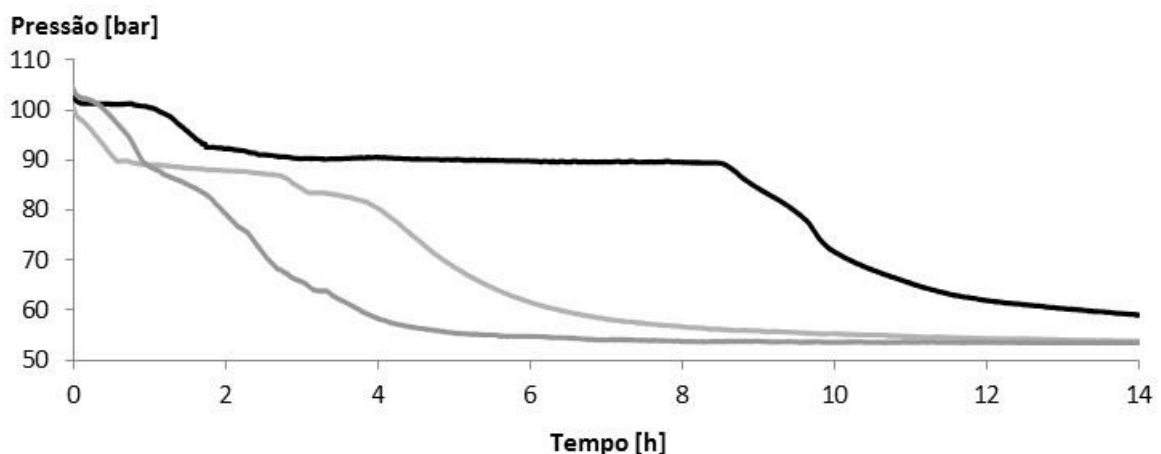


**Figura 25** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água, Inibidor B 3 % (m/m)

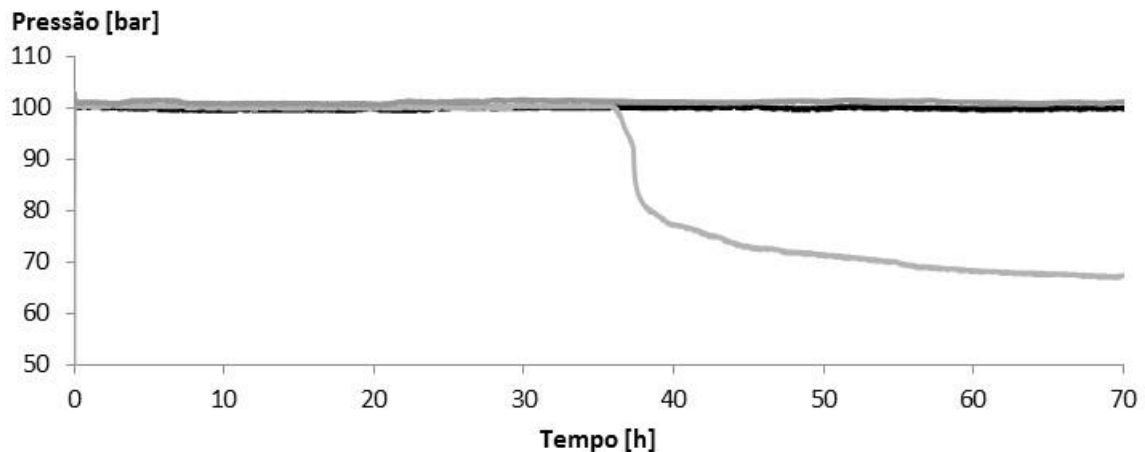


**Figura 26** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água, etanol 10 % (m/m) e Inibidor B 3 % (m/m)

Nos ensaios com o inibidor C foram encontrados tempos de indução de 0,15; 0,32 e 1,13 horas e tempos de cristalização de 1,29; 3,84 e 8,05 horas (Figura 27). Já a combinação de Inibidor C com etanol apresentou os tempos de indução de 36,4 e 269 horas. O terceiro experimento desta combinação foi interrompido em 144 horas sem que houvesse redução da pressão em 3 bar. Já os tempos de cristalização foram de 1,44 e 1,48 horas nos dois experimentos que não houve interrupção (Figura 28). Os 3 ensaios do Inibidor C sem adição de etanol foram coerentes entre si, porém mostraram um comportamento atípico quando comparado aos demais ensaios, uma vez que as duas diferentes inclinações de queda de pressão foram separadas por um período onde a pressão ficou constante. Já a combinação entre o Inibidor C e o etanol mostrou-se eficiente na alteração do tempo de indução mesmo sendo submetidos a altos sub-resfriamentos. Uma vez percebida a formação de hidratos, o tempo de cristalização foi similar aos tempos encontrados nos demais experimentos.



**Figura 27** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água e Inibidor C 3 % (m/m)



**Figura 28** - Comportamento da pressão para os testes realizados com água, etanol 10 % (m/m) e Inibidor C 3 % (m/m)

A **Tabela 6** reúne os tempos de indução e cristalização dos testes apresentados, nela é possível notar que a presença de etanol causa um aumento do tempo de indução, sendo que este aumento foi discreto no caso base (sem inibidores cinéticos) e na presença do inibidor B. Nas combinações de etanol com Inibidor A e com o Inibidor C, o aumento no tempo de indução foi pronunciado.

**Tabela 6** - Tempos de indução e cristalização obtidos nos testes a 100 bar e 4 °C

Teste	Tempo de Indução (h)			Tempo de Cristalização (h)		
	Exp1	Exp2	Exp3	Exp1	Exp2	Exp3
Água	0,23	0,11	0,12	0,55	0,62	0,84
Água + Etanol	2,28	0,15	1,81	0,90	1,36	1,23
Água + Inibidor A	0,38	4,86	0,34	1,20	0,77	0,97
Água + Inibidor B	0,46	1,29	0,30	0,62	0,54	0,79
Água + Inibidor C	1,13	0,15	0,32	8,05	0,84	1,29
Água + Etanol + Inibidor A	9,43	10,14	-	0,62	0,66	-
Água + Etanol + Inibidor B	1,25	1,54	0,25   69,7	0,55	1,05	0,56   0,52
Água + Etanol + Inibidor C	269	36,30	>144	1,44	1,48	-

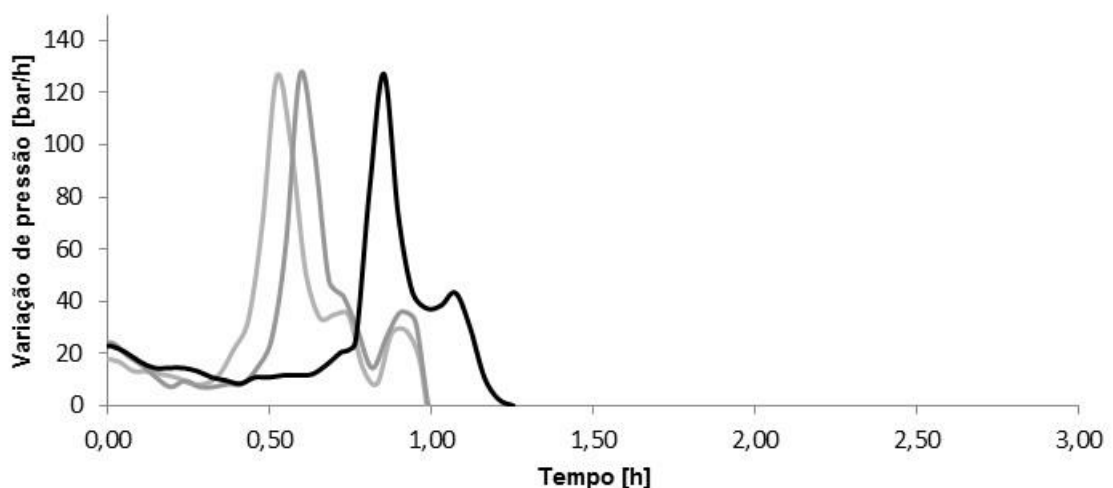
Verificou-se que o principal efeito dos inibidores cinéticos e do etanol foi de aumentar o tempo de indução. A combinação de inibidores cinéticos com etanol não trouxe significativas mudanças nos tempos de cristalização. Observou-se também que apesar da dispersão existente no tempo de indução os comportamentos das curvas

de pressão foram similares em cada condição testada apresentando inclinações parecidas e mudanças de comportamento similares durante o processo de crescimento de cristais. Por este motivo durante a realização do trabalho foi proposta a análise da velocidade de crescimento dos cristais obtida através da taxa de variação da pressão com tempo.

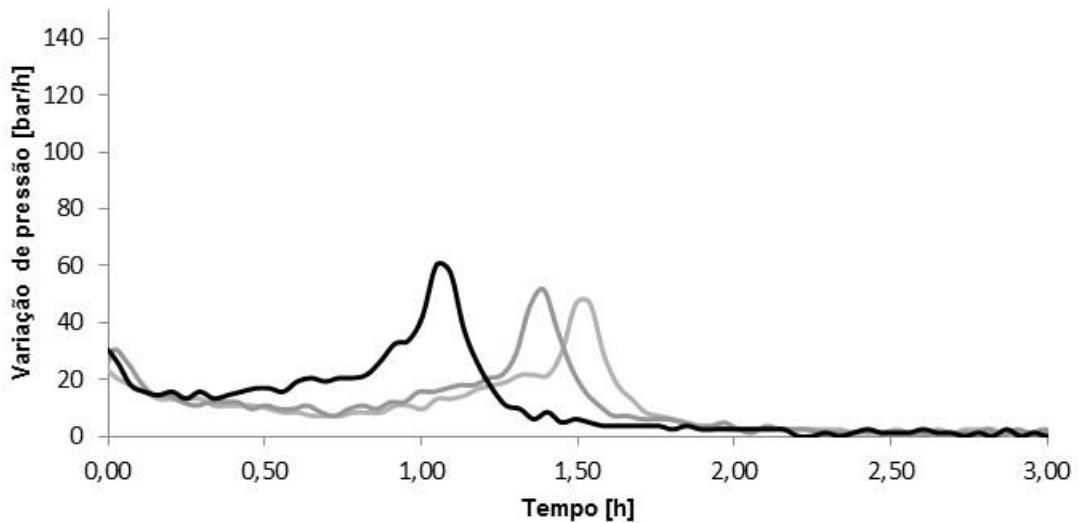
#### 4.1.2. Velocidade de crescimento dos cristais

As figuras a seguir mostram a velocidade de crescimento dos cristais através da variação da pressão em bar/h. O tempo  $t = 0$  em cada gráfico é o momento em que a pressão caiu 3 bar em relação à pressão inicial. Este deslocamento das curvas no tempo foi proposto para retirar a influência da dispersão do tempo de indução.

Nos três experimentos realizados apenas com água, é possível notar um início de formação de hidratos com taxas de queda de pressão próximas a 20 bar/h, seguidos por um período onde a taxa cai para valores inferiores a 10 bar/h e em seguida sobe atingindo um pico superior a 120 bar/h (Figura 29). Os três experimentos apenas com água e etanol na proporção de 10 % apresentaram comportamento muito similar, porém inicialmente apresentando taxa próxima a 30 bar/h, redução da velocidade de crescimento de cristal por um período mais prolongado e pico final não ultrapassando 60 bar/h (Figura 30).

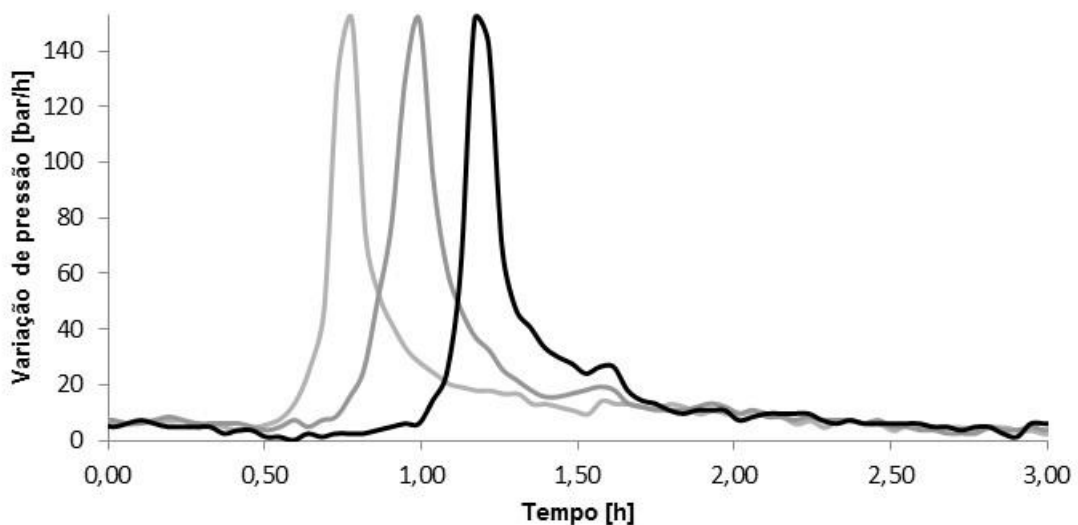


**Figura 29** - Queda de pressão em bar/h para os ensaios realizados apenas com água



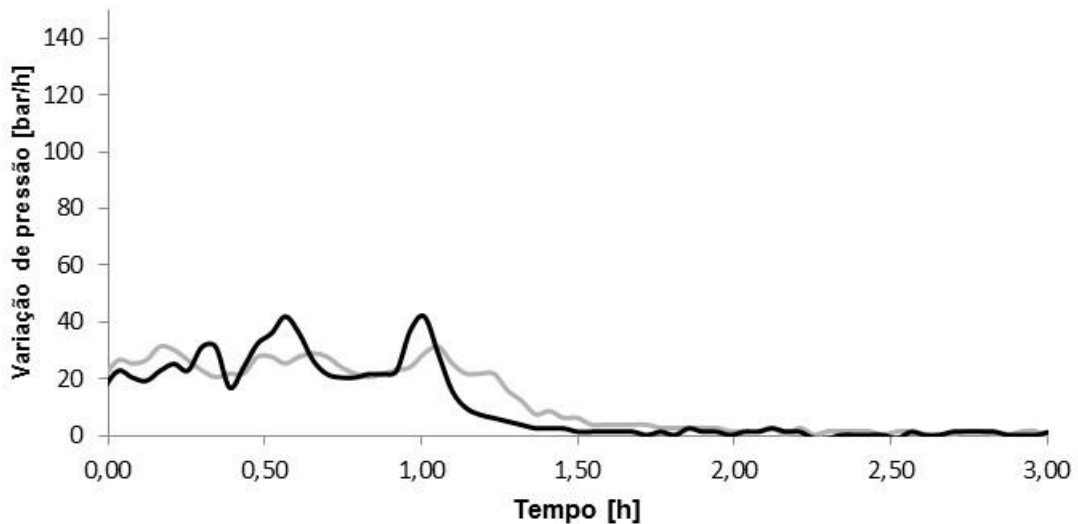
**Figura 30** - Queda de pressão, em bar/h, para os ensaios realizados com água e etanol 10 % (m.m)

O Inibidor A foi o único inibidor que permitiu um crescimento de hidratos a uma velocidade superior à alcançada pela água pura, porém o início da cristalização ocorreu a taxas inferiores a 10 bar/h (Figura 31). Este comportamento mostra que o Inibidor A além de ser capaz de aumentar o tempo de indução, ele continua tendo atuação no início do processo de nucleação, pois reduz a velocidade inicial do crescimento dos cristais, entretanto, a partir de um determinado momento a atuação do inibidor perde sua eficácia permitindo inclusive o crescimento do cristal em velocidade superior àquela alcançada pela amostra sem inibidor.



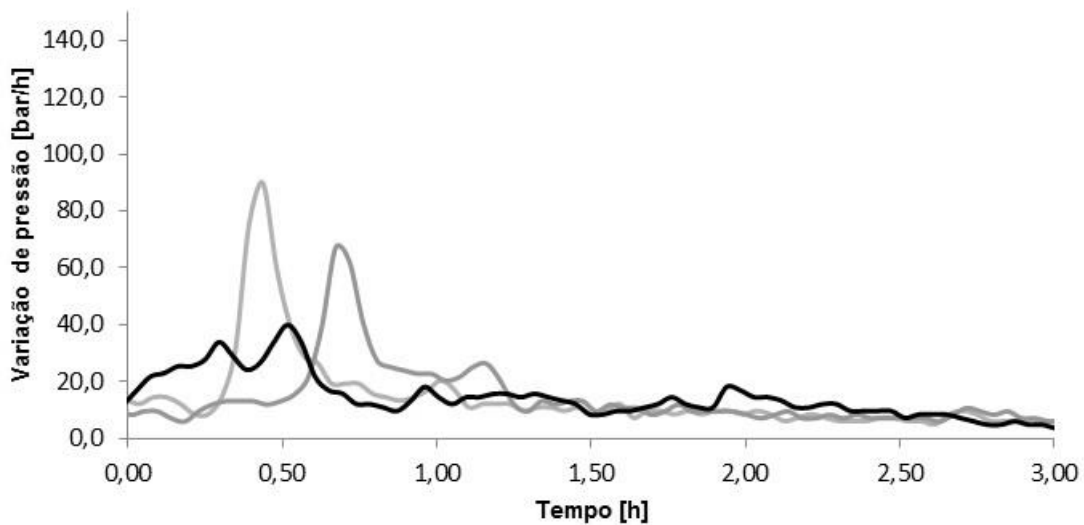
**Figura 31** - Queda de pressão, em bar/h, para os ensaios realizados com água e inibidor A 3 % (m/m)

Nos testes com o Inibidor A combinado ao etanol em concentração de 10 % em massa, o crescimento dos cristais de hidrato ocorreu de maneira quase uniforme permanecendo com taxas de aproximadamente 30 bar/h durante a maior parte da cristalização (Figura 32). Este resultado mostra que a atuação do inibidor A na presença do etanol continua exercendo influência negativa no processo de crescimento de hidratos até o momento em que o sistema entra em equilíbrio.



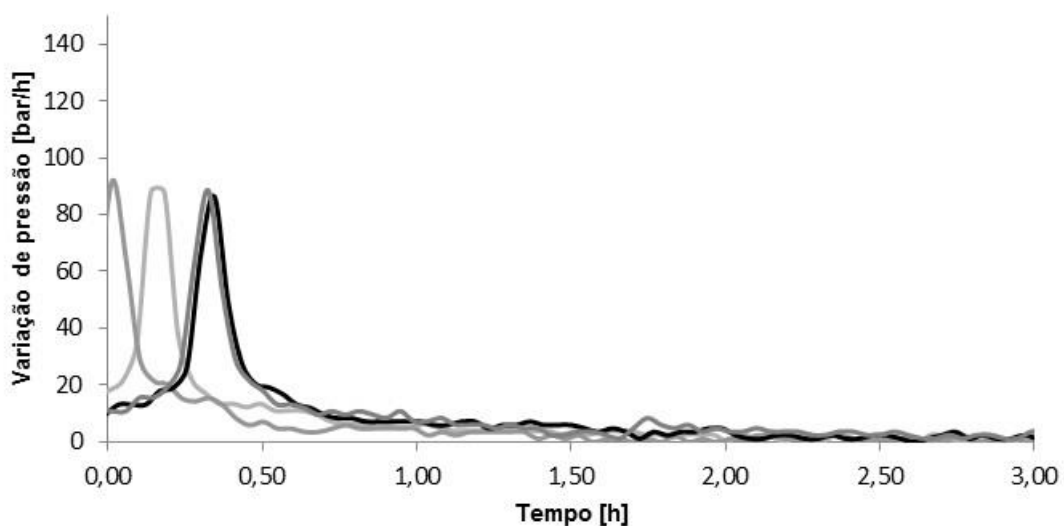
**Figura 32** - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água, etanol 10 % e Inibidor A 3 % (m/m)

Os experimentos com Inibidor B apresentaram redução tanto na taxa inicial de cristalização, quanto no pico quando comparados ao experimento sem inibição (Figura 33). Este resultado comprova alteração no processo de nucleação mesmo que a eficácia em atrasar o tempo de indução ou aumentar o tempo de cristalização deste inibidor não tenha sido relevante nos testes.



**Figura 33** - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água e Inibidor B 3 % (m/m)

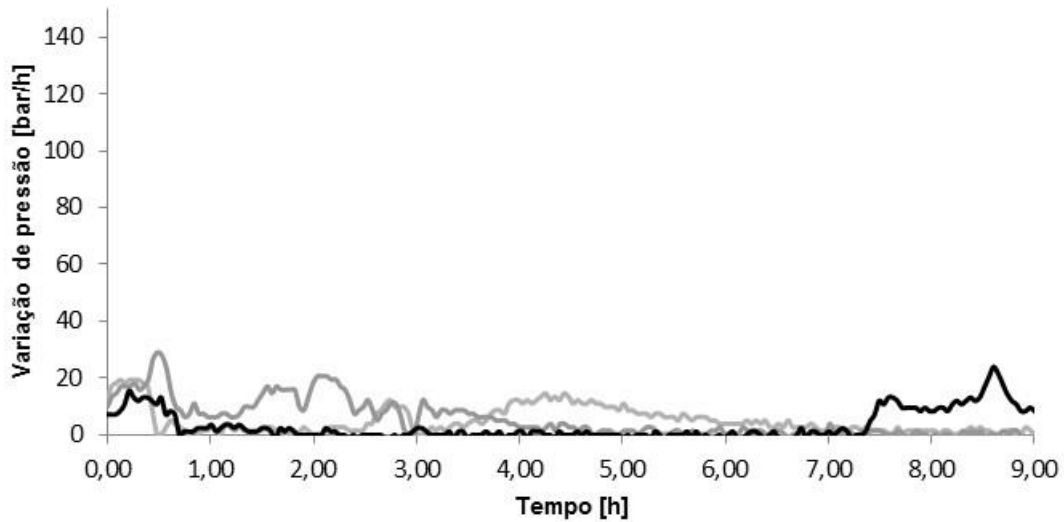
Na combinação do Inibidor B com etanol, os três experimentos apresentaram picos mais cedo e com valores superiores a 80 bar/h (Figura 34). O resultado sugere que, uma vez iniciado o processo de crescimento de hidratos, a combinação do inibidor com etanol favorece o processo a ocorrer mais rapidamente.



**Figura 34** - Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água, etanol 10 % e inibidor B 3 % (m/m)

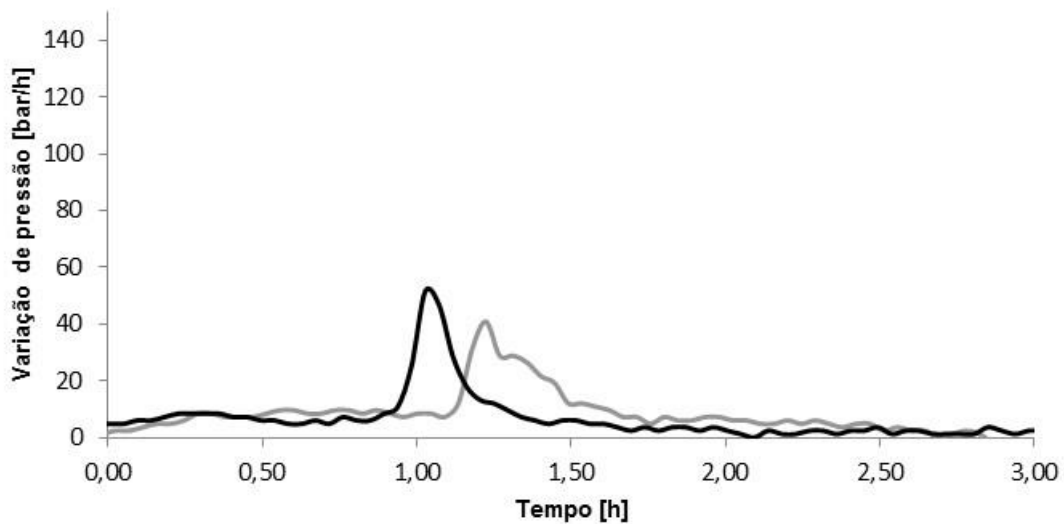
O Inibidor C apresentou as menores taxas de crescimento de hidratos tendo picos próximos a 20 bar/h e com dois momentos de crescimento dos cristais divididos por um momento de pressão estável. Este comportamento sugere que, apesar de o inibidor não conseguir evitar que a nucleação ocorra nesta condição de sub-

resfriamento, ele apresenta eficiência em prejudicar a agregação dos cristais e em evitar um crescimento com velocidade elevada.



**Figura 35** - Queda de pressão em bar/h para os ensaios realizados com água e inibidor C 3 % (m/m)

A combinação do inibidor C com o etanol teve um início de formação de hidratos lento e um pico de, aproximadamente, 40 bar/h.



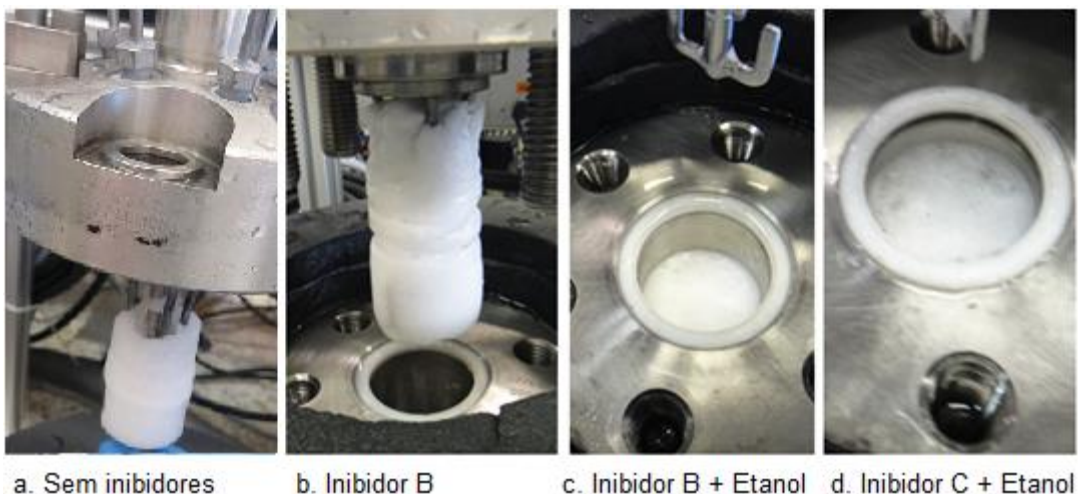
**Figura 36**- Queda de pressão em, bar/h, para os ensaios realizados com água, etanol 10 % e inibidor C 3 % (m/m)

O resultado dos experimentos mostra comportamentos bem distintos de cada um dos inibidores. Nos experimentos sem a presença de etanol, o inibidor A permitiu uma elevação na velocidade de crescimento dos cristais, o inibidor B reduziu

ligeiramente esta velocidade, enquanto o Inibidor C reduziu significativamente a velocidade de crescimento dos hidratos. Quando combinados ao etanol foi o Inibidor A que apresentou boa redução na velocidade de crescimento, enquanto que o inibidor B permitiu que o pico na velocidade de crescimento dos cristais ocorresse mais cedo. O inibidor C apresentou novamente bons resultados, porém, apesar de iniciar o processo de crescimento a uma velocidade baixa permitiu uma elevação desta velocidade à medida que o hidrato se formava.

#### 4.1.3. Estado de agregação dos cristais formados

Após a realização dos experimentos e abertura do reator, foram fotografados os cristais de hidrato para verificação visual de suas características físicas. Durante o momento em que as fotos foram tiradas, os hidratos estavam em uma região não estável e sua dissociação já havia sido iniciada. O hidrato formado apenas com água, apresentou cristais longos e bem aderidos, formando uma massa sólida e rígida. Já no hidrato formado com o Inibidor B, é possível notar a existência de pequenos cristais, que também se uniram formando uma massa sólida, porém com menor rigidez, sendo mais facilmente quebrados ao serem tocados. Já nos experimentos realizados com Inibidor B ou Inibidor C na presença de etanol, percebe-se a formação de pequenos cristais que não se aderem uns aos outros ou se aderem com força muito pequena, sendo que nestes casos o hidrato não foi removido pelo agitador durante a abertura do reator.

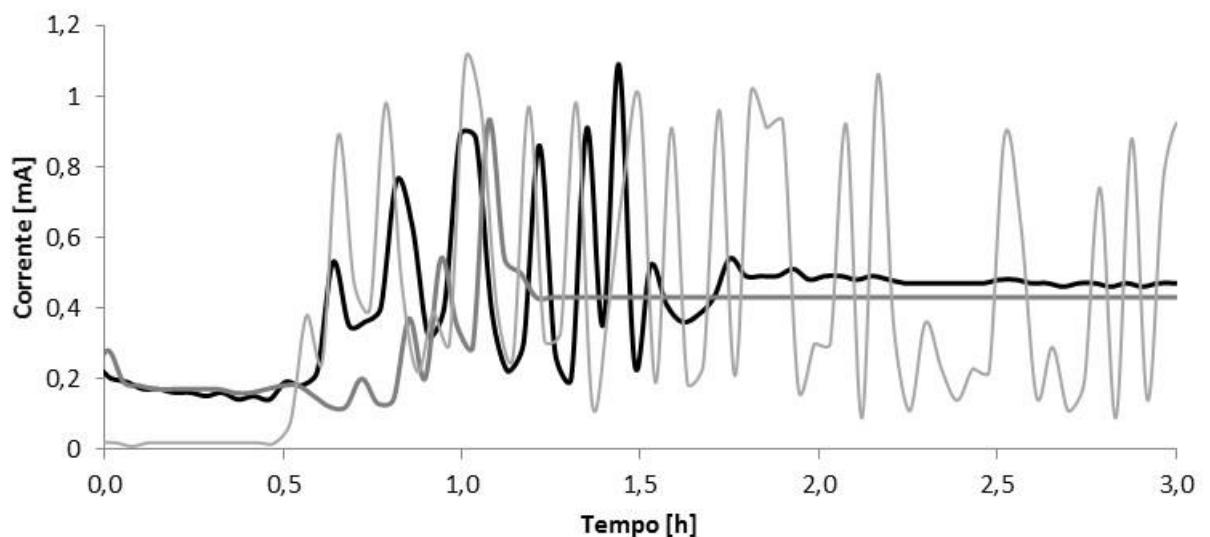


**Figura 37** - Fotos dos hidratos logo após a despressurização e abertura do reator

A corrente elétrica utilizada pelo agitador para manter a rotação em 500 rotações por minuto foi registrada para avaliação das características físicas do hidrato formado. Assim como nos gráficos da taxa de variação de pressão, o tempo  $t=0$  foi determinado como o momento em que a pressão caiu 3 bar.

A formação de pequenos cristais evidencia o mecanismo de ação dos Inibidores cinéticos, prejudicando o processo de nucleação e fazendo com que vários núcleos de cristais se formem de maneira isolada.

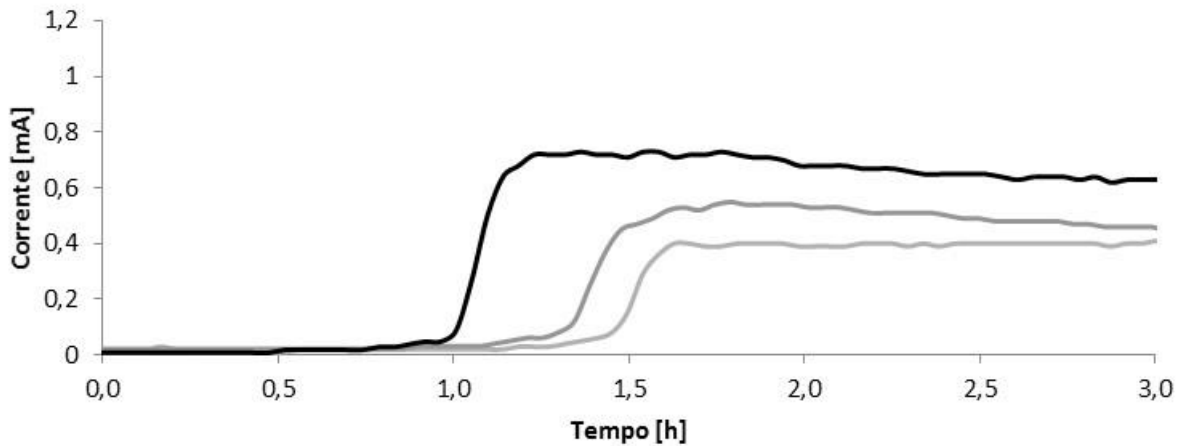
É possível perceber uma forte variação na intensidade da corrente nos ensaios apenas com água, mostrando uma provável quebra dos cristais em formação pelo agitador. Após um período, o hidrato se adere ao agitador e passa a girar junto com ele (Figura 38).



**Figura 38** - Corrente elétrica do agitador para os experimentos realizado sem adição de inibidores

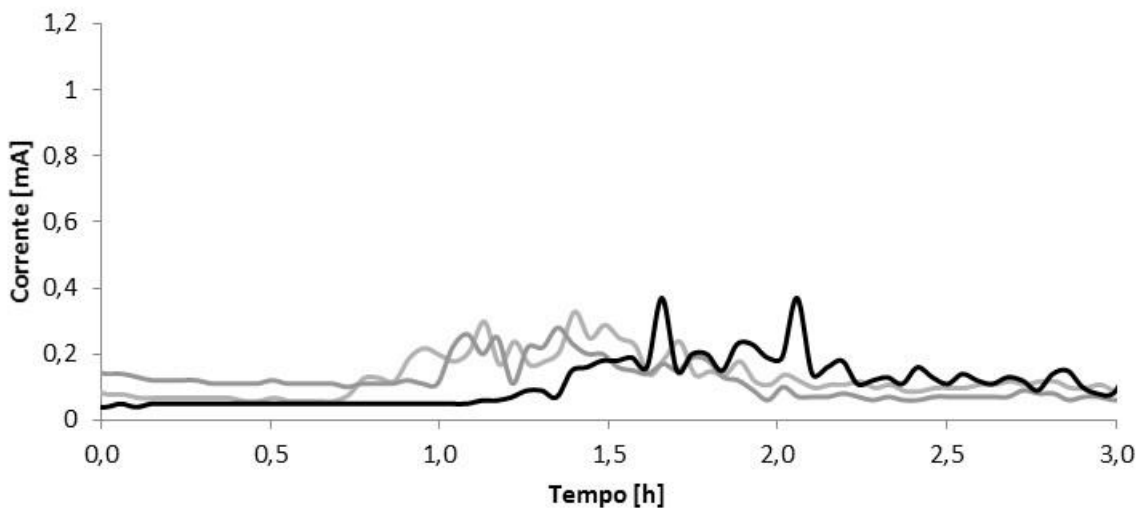
Nos experimentos realizados com a presença de etanol sem a adição de inibidores cinéticos, a corrente elétrica do agitador sobe muito pouco na primeira hora, tendo uma subida acentuada depois que a pressão cai mais que 20 bar (Figura 39).

Os ruídos nos valores de corrente elétrica são muito baixos quando comparados aos experimentos apenas com água.

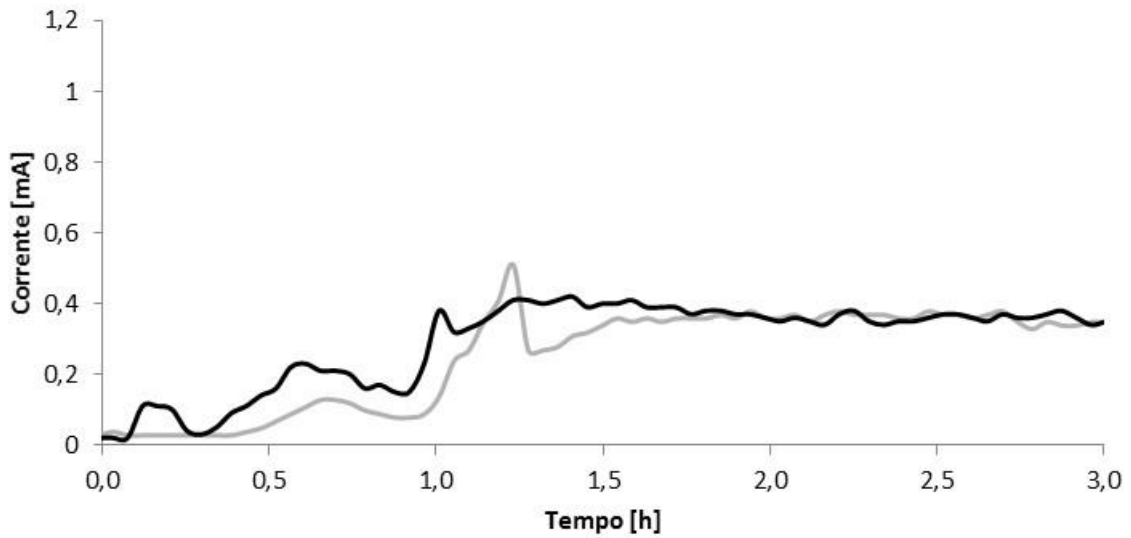


**Figura 39** - Corrente elétrica do agitador para experimentos realizado com água e etanol 10 % (m/m).

O Inibidor A apresentou redução no torque do agitador quando comparado ao teste apenas com água (Figura 40). Entretanto, sua combinação com etanol apresentou torque semelhante ao experimento apenas com etanol (Figura 41).

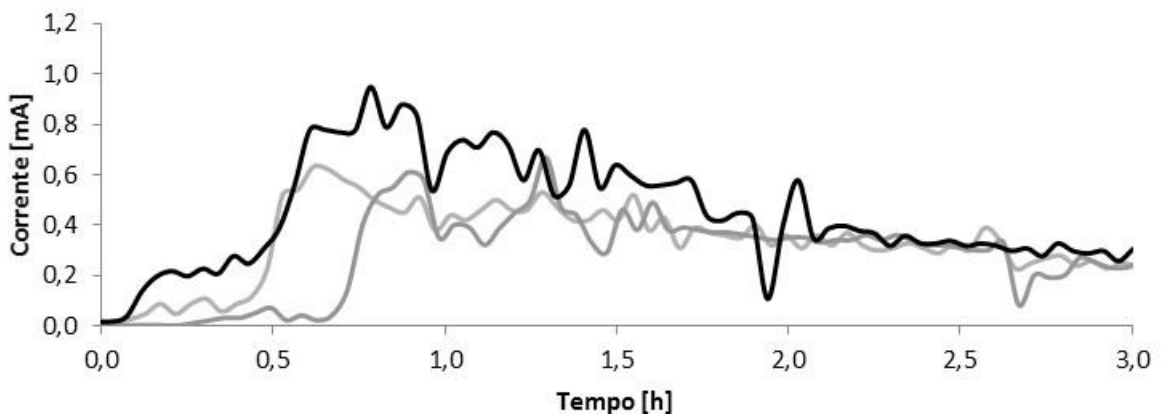


**Figura 40** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos realizado com água e Inibidor A 3 % (m/m)

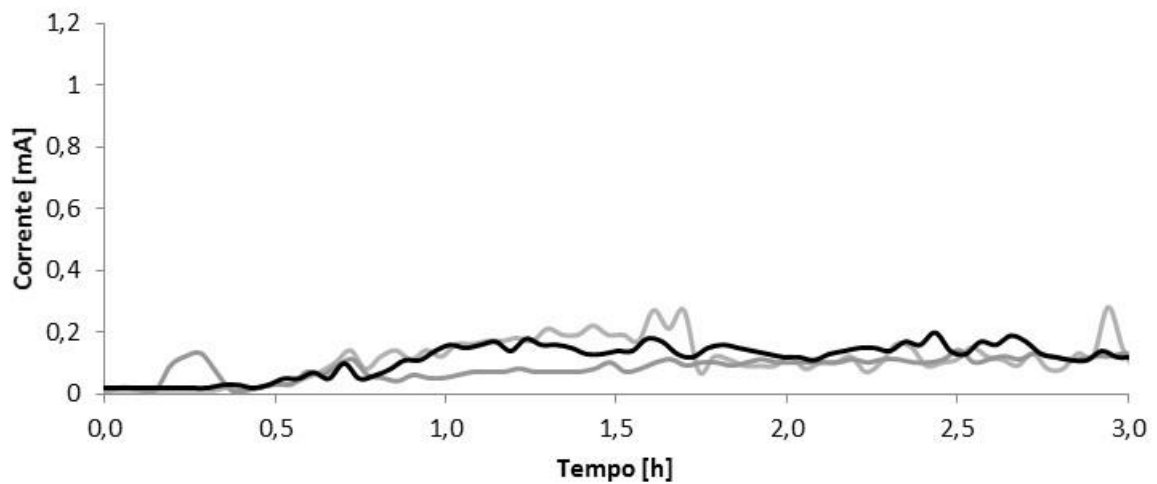


**Figura 41** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol 10% e Inibidor A 3 % (m/m)

O inibidor B sozinho apresentou uma pequena redução do ruído quando comparado ao teste apenas com água, porém a corrente despreendida pelo agitador alcançou os mesmos patamares próximos a 0,8 mA (Figura 42). Contudo, a combinação do inibidor B com etanol por foi a que apresentou os menores valores de corrente durante todo experimento (Figura 43). Apesar de mostrar uma influência muito pequena no deslocamento do tempo de indução ou de cristalização, é possível notar que o Inibidor B combinado ao etanol é capaz de alterar as características do hidrato formado, trazendo um efeito antiaglomerante à amostra.

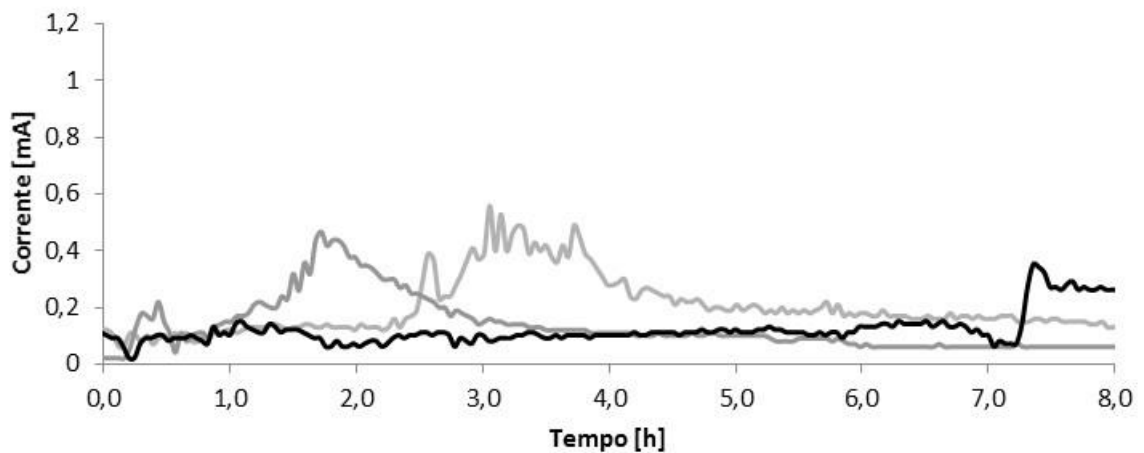


**Figura 42** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e Inibidor B 3 % (m/m)

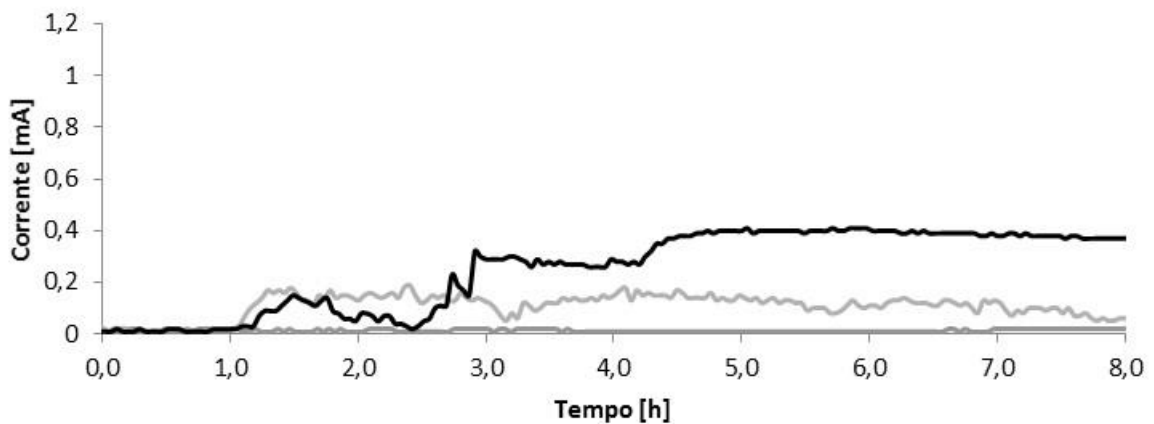


**Figura 43** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol 10 % e Inibidor B 3 % (m/m)

O inibidor C foi capaz de reduzir a corrente no agitador e reduzir o ruído nos valores medidos (Figura 44), sua combinação com etanol teve comportamento parecido com a atuação apenas do etanol que somente permitiu que o aumento na corrente fosse significativo após aproximadamente uma hora (Figura 45).



**Figura 44** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e Inibidor C 3 % (m/m)



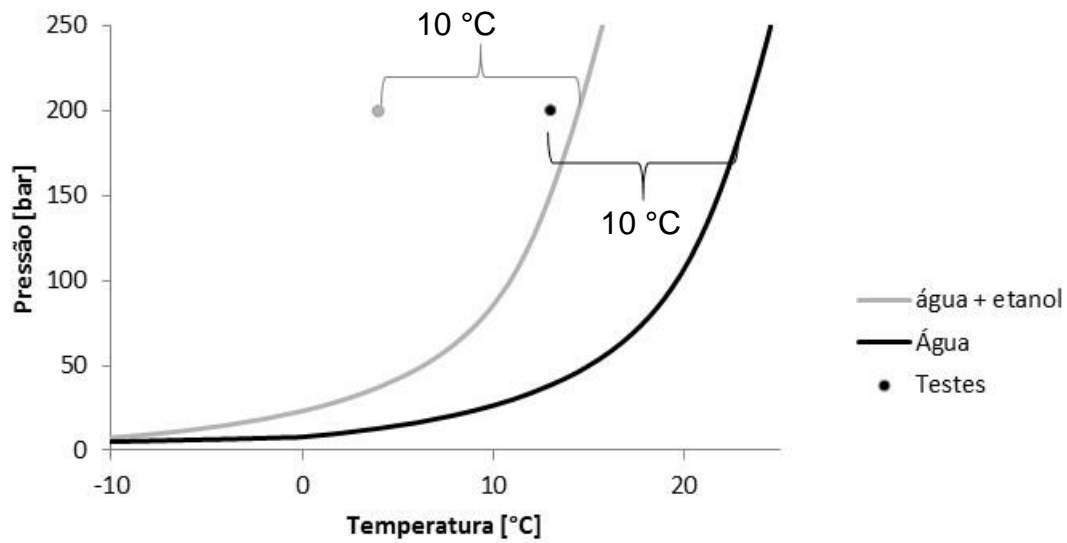
**Figura 45** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol 10 % e Inibidor C 3 % (m/m)

#### 4.2. Teste da inibição combinada com dosagem de 30 % de etanol

Após realização dos testes a 100 bar e 4 °C, o inibidor C foi escolhido por apresentar os melhores resultados. A etapa seguinte consistiu em realizar a inibição combinada na pressão de 200 bar e sub-resfriamento de 10 °C. Nesta pressão, o equilíbrio termodinâmico da formação de hidratos ocorre a 23 °C. A Figura 46 apresenta a estratégia utilizada através das curvas de equilíbrio termodinâmico.

O sub-resfriamento de 10 °C é noticiado na literatura como o limiar para uma eficiência satisfatória da inibição puramente cinética <sup>20</sup>, este cenário é encontrado realizando os testes com a mistura gasosa padrão, água e inibidor C a uma temperatura de 13 °C.

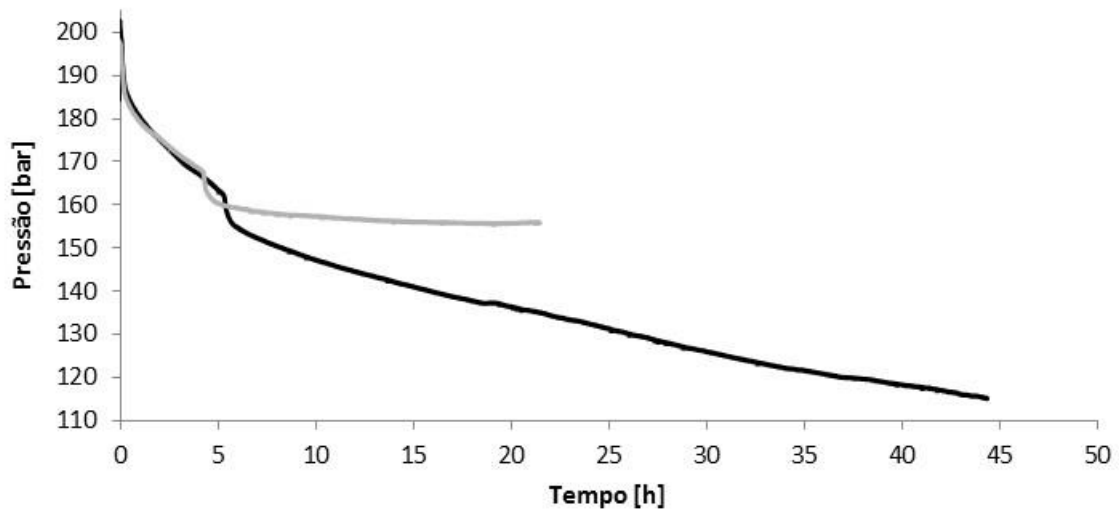
Como a temperatura no fundo do mar em laminais d'água profunda é 4 °C, este teste foi comparado à uma amostra com água e etanol na concentração de 30 % em massa. Esta mistura possui temperatura de equilíbrio termodinâmico de 14 °C e, portanto, na condição de testes também estará submetida a um sub-resfriamento de 10 °C. Foi adicionado, portanto, 3 % do inibidor C à amostra previamente preparada de água e etanol na proporção 70/30.



**Figura 46** – Curvas de equilíbrio termodinâmico da água e da mistura de água com etanol na proporção de 30 % em massa e comparação dos sub-resfriamentos nas condições de teste

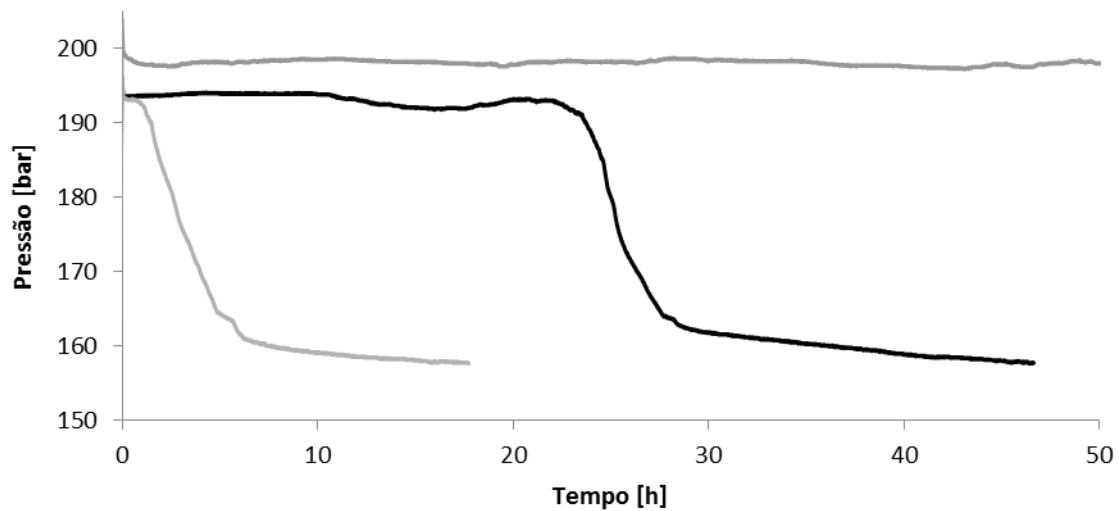
#### 4.2.1. Comportamento da pressão

Primeiramente foram realizados dois testes apenas com água e etanol a 30% para ser utilizado como referência. O tempo de indução foi de 0,08 e 0,09 horas, mostrando que em uma pressão de 200 bar e temperatura de 4°C existe uma tendência a um rápido início da formação de hidratos. Os tempos de cristalização foram de 1,91 e 2,76 horas. As pressões tiveram uma queda mais acentuada no início, seguida por uma redução gradativa na taxa de queda de pressão e posteriormente um novo aumento desta mesma taxa. **(Figura 47)**.



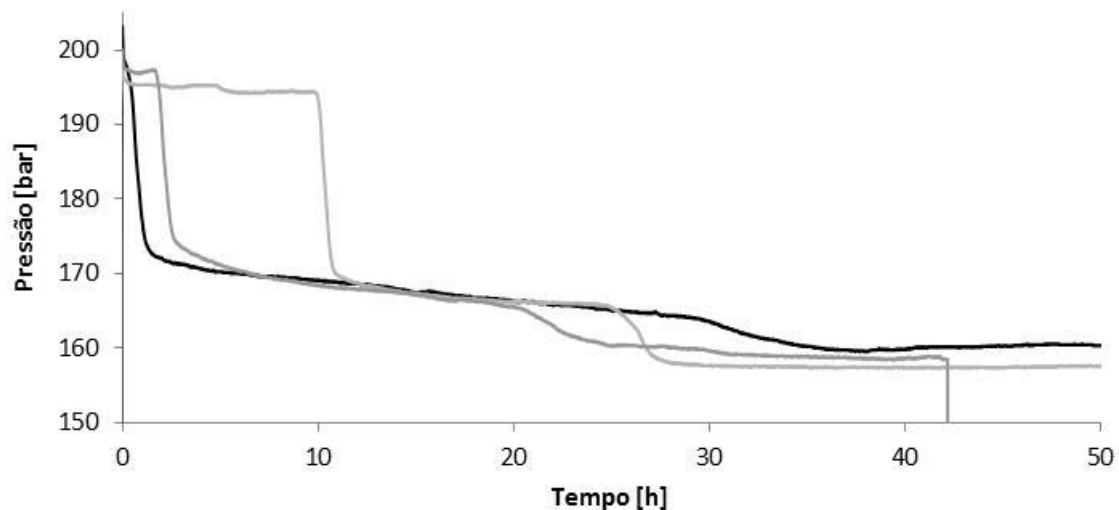
**Figura 47-** Pressão nos testes realizados a 200 bar, 4 °C com água e etanol (30 %)

Posteriormente foram realizados testes com o inibidor C, onde o subresfriamento de 10°C foi alcançado elevando-se a temperatura para 13°C e sem a adição de etanol. Em um dos testes realizados apenas com a inibição cinética não houve a formação de hidratos após 210 horas e o teste foi interrompido concluindo-se que a inibição foi eficiente. Nos outros dois testes, os tempos de indução foram de 1,34 e 23,76 horas. A dispersão do resultado foi muito grande e mostra que para este sub-resfriamento a amostra se encontra em uma região metaestável, evidenciando a atuação do inibidor C em dificultar a formação do hidrato, mas que não permite definir com segurança que a cristalização não irá ocorrer. Os tempos de cristalização foram de 2,63 e 2,56 horas. As pressões durante o teste não permaneceram estáveis variando com amplitude de, aproximadamente, 2 bar. Este comportamento sugere formação e dissociação de hidrato sem que o sistema seja capaz de entrar na condição espontânea do crescimento dos cristais de hidrato (Figura 48).



**Figura 48** - Pressão nos testes realizados a 200 bar, 13 °C com água e Inibidor C

Para os testes realizados com a inibição combinada os tempos de indução foram 0,30; 1,84 e 10,04 horas enquanto que os tempos de crescimento de cristais foram de 0,59; 0,72 e 0,73 horas. As pressões também apresentaram oscilações com amplitudes de, aproximadamente, 2 bar. (Figura 49).



**Figura 49** - Pressão nos testes realizados a 200 bar, 4 °C com água, 30 % de etanol e inibidor C 3% (m/m)

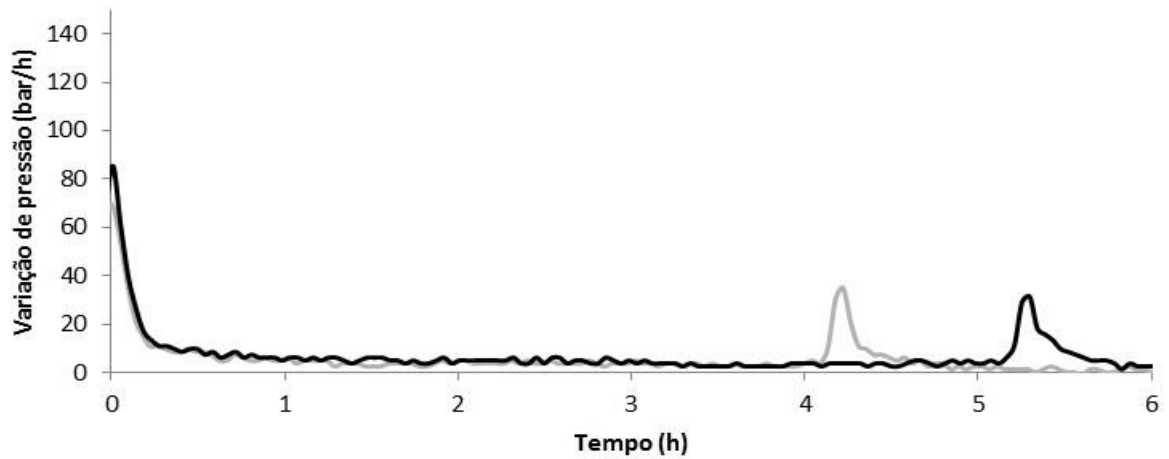
Quando comparado ao teste de referência apenas com água e etanol 30 %, o Inibidor C apresentou um desempenho discreto em elevar o tempo de indução, entretanto ao comparar aos demais resultados o desempenho foi muito inferior ao cenário com mesmo resfriamento e água pura e inferior ao desempenho do mesmo

inibidor em um sub-resfriamento de 12,8 °C na presença de 10 % de etanol, nos quais os tempos de indução foram superior a 36 horas e o de crescimento dos cristais superior a 1,4 horas.

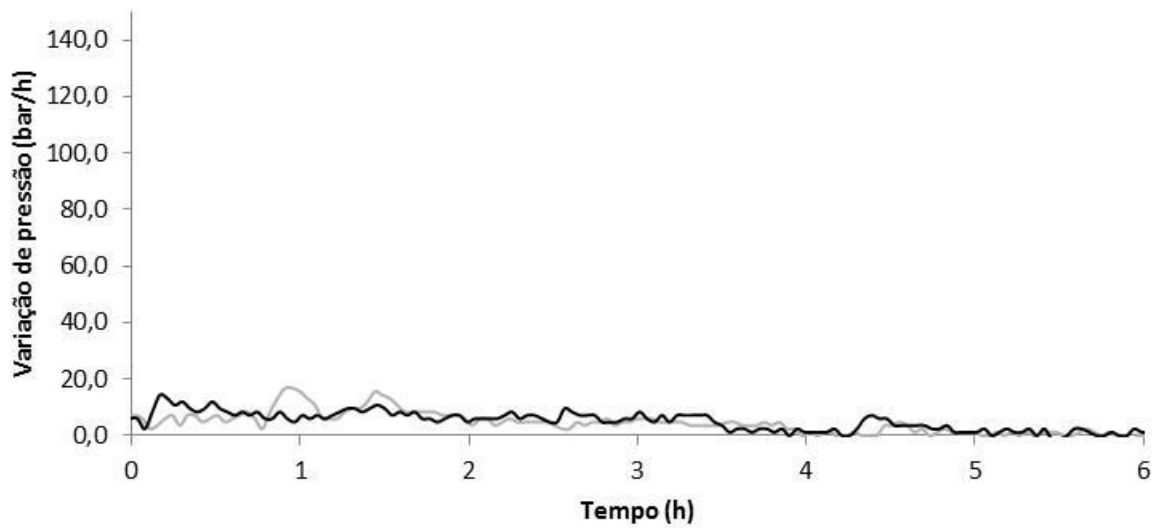
Sendo conhecida a forte relação do desempenho dos inibidores cinéticos com o sub-resfriamento,<sup>37</sup> os experimentos permitem concluir que o etanol na proporção de 30 % piora o desempenho do Inibidor C em relação a um mesmo sub-resfriamento. Estes resultados mostram que em um sub-resfriamento de 10 °C com o deslocamento do equilíbrio termodinâmico feito através do uso 30 % de etanol, o inibidor C não foi capaz de apresentar desempenho semelhante ao cenário onde o sub-resfriamento é naturalmente de 10 °C. E portanto, mostram que a relação entre desempenho do inibidor cinético e sub-resfriamento é válida para os sub-resfriamentos calculados a partir da água pura, mas não pode ser estendido para os sub-resfriamentos obtidos da curva de equilíbrio termodinâmicos considerando misturas de água e etanol.

#### **4.2.2. Velocidade de crescimento dos cristais**

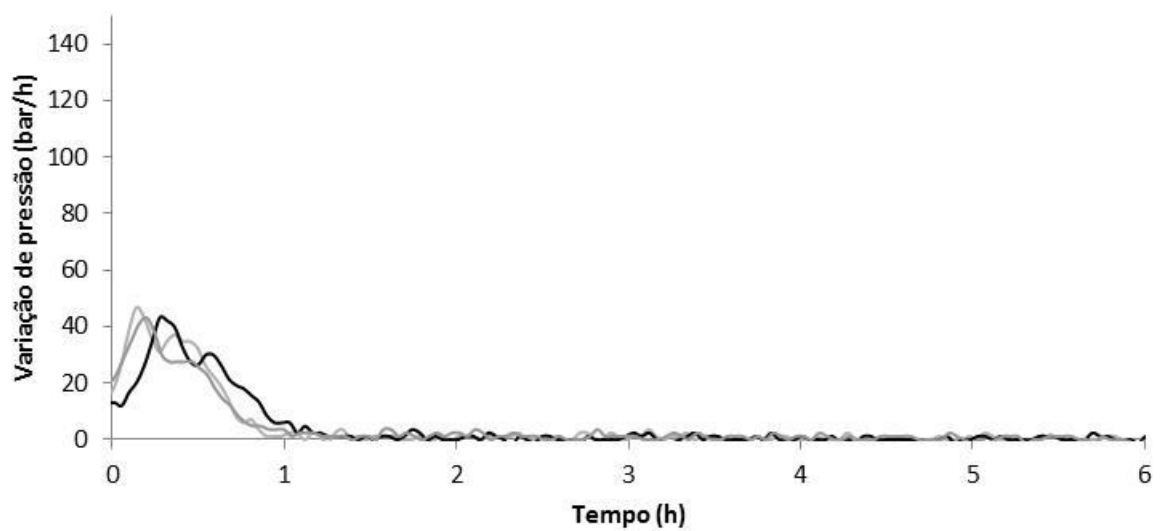
A velocidade de queda de pressão, que representa o consumo de gás e portanto, o crescimento dos cristais de hidrato, teve pico em 80 bar/h redução de velocidade e pico posterior de 40 bar/h para o teste apenas com etanol a 30 % (**Figura 50**). O valores foram aproximadamente constantes nos experimentos apenas com inibidor C, que se mantiveram abaixo de 20 bar/h durante todo processo de cristalização (Figura 51). A mistura do inibidor C com água e etanol apresentou uma taxa de queda de pressão que alcançou 40 bar/h em todas as repetições do experimento (Figura 52).



**Figura 50** - Queda de pressão para experimentos realizados a 200 bar e 4 °C com água e etanol (30 %)



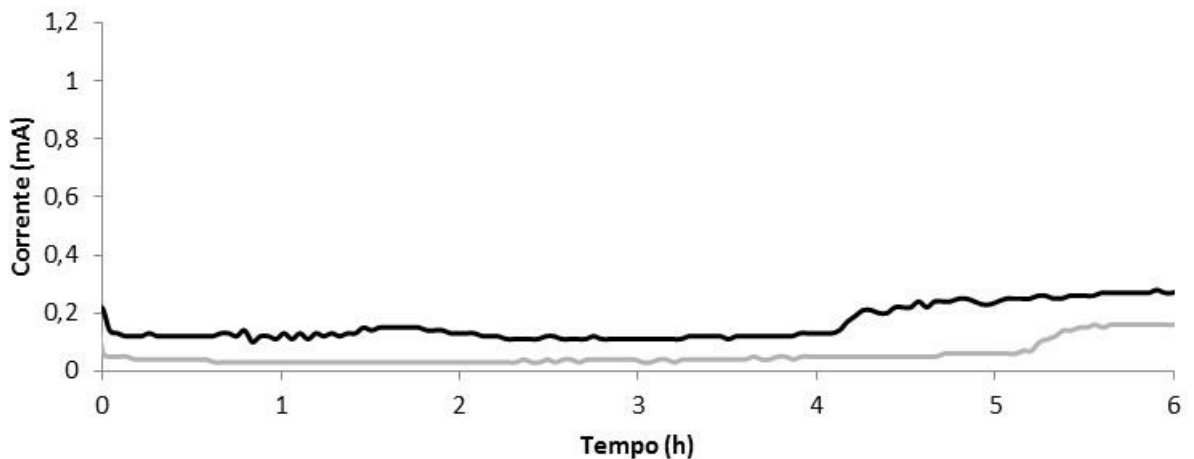
**Figura 51** - Queda de pressão para experimentos realizados a 200 bar e 13 °C com água e inibidor C



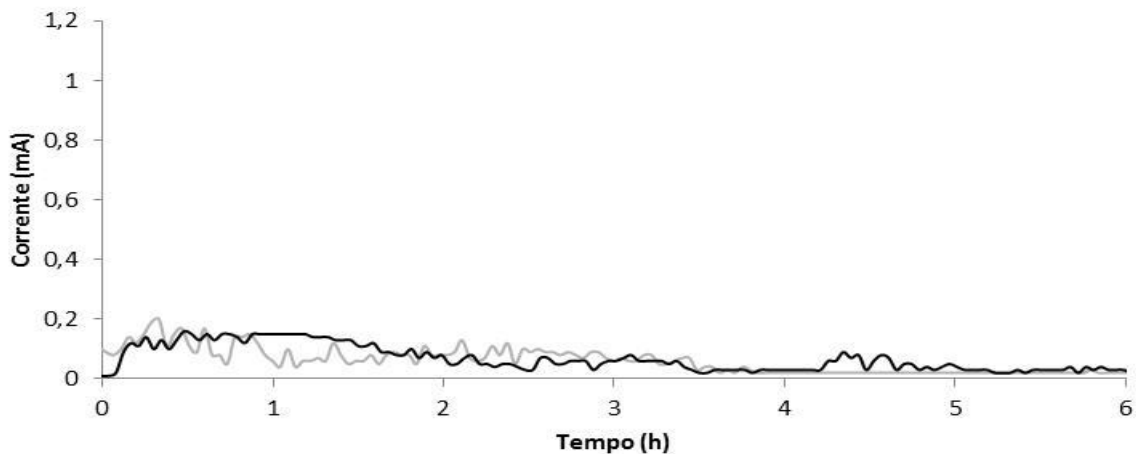
**Figura 52** - Queda de pressão para experimentos realizados a 200 bar e 4 °C com água, etanol e inibidor C

### 4.2.3. Estado de agregação dos cristais formados

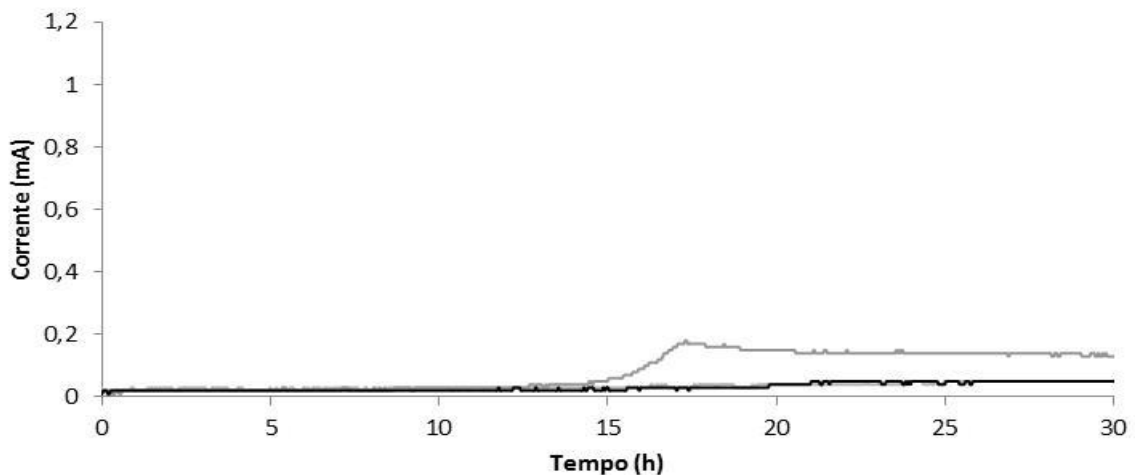
A corrente elétrica desprendida pelo agitador magnético para manter a agitação a 500 rotações por minuto nos experimentos com sub-resfriamento de 10 °C apresentaram valores inferiores aos observados nos experimentos apresentados no item 4.1. No experimento apenas com água e etanol a corrente só ultrapassa 0,2 mA após aproximadamente 4 horas (Figura 53), nos experimentos com inibidor cinético os valores de corrente não superaram 0,2 mA (Figura 54). Nos experimentos com 30 % de etanol a corrente não havia ultrapassado os 0,05 mA, mesmo após 15 horas de experimento, quando a pressão já havia caído mais de 30 bar (Figura 55). Este comportamento indica que a massa de hidrato formado se encontrava segregada, o que permite inferir que a elevação na viscosidade do fluido foi muito inferior aos outros experimentos.



**Figura 53** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e etanol (30 %) a 200 bar e 4°C



**Figura 54** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água e Inibidor C a 200 bar e 13 °C



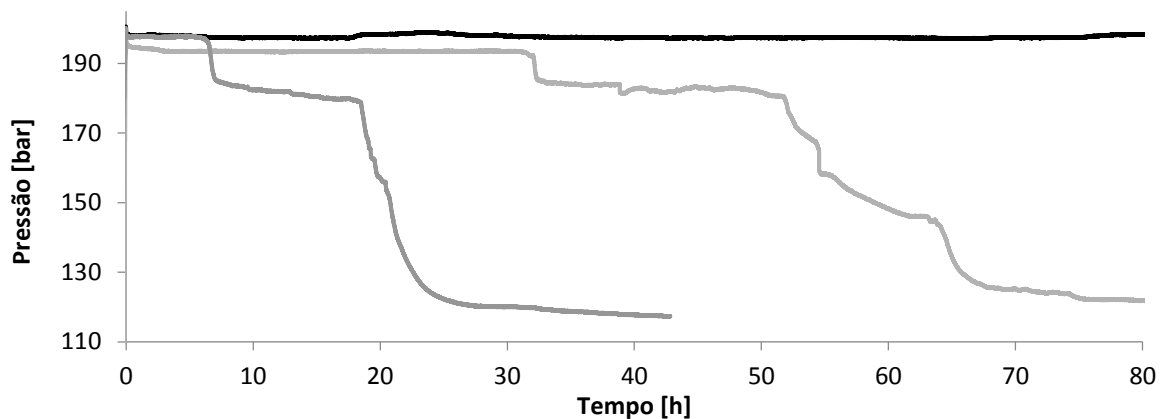
**Figura 55** - Corrente elétrica do agitador nos experimentos com água, etanol e Inibidor C a 200 bar e 4 °C

Os resultados mostram novamente que tanto o etanol quanto o inibidor C reduzem a capacidade dos cristais de se agregarem e que a combinação de ambos torna esta propriedade ainda mais forte como já havia sido observado na Figura 45.

### 4.3. Efeito da dosagem de inibidor em diferentes teores

Para verificar se a dosagem de inibidor cinético de 3 % utilizada nos experimentos foi uma dosagem adequada, e se haveria algum ganho em variar para mais ou para menos, foram realizados testes com o mesmo sub-resfriamento de 10 °C, pressão de 200 bar e temperatura de 13 °C, porém, com dosagem de 1 % do Inibidor C.

Em um dos testes, após 100 horas de experimento não havia ocorrido a formação de hidratos e por isto o teste foi interrompido, considerando uma inibição efetiva. Nos outros dois testes foram obtidos tempos de indução de 6,56 e de 31,53 horas. Os tempos de crescimento dos cristais nos casos onde o teste não foi interrompido foram de 21,05 e 12,09 horas. Os tempos de crescimento de cristais elevados ocorreram de forma similar aos testes utilizando sub-resfriamento de 15,6 °C, uma vez que durante o processo de nucleação houve um momento de estabilização da pressão (Figura 56).



**Figura 56** - Pressão nos testes realizados a 200 bar, 13 °C com água e Inibidor C 1 % (m/m)

A comparação entre os testes com 1 % e 3 % do Inibidor C mostra que o desempenho entre eles foi equivalente, com ambos apresentando grande dispersão entre os resultados de tempo de indução, com testes cuja a inibição foi efetiva e testes em que ocorreu a formação de hidratos com tempo inferior a 10 horas. Estes resultados confirmam que a elevação na concentração para valores superiores a 1 % não traz ganho nem prejuízo ao seu desempenho. A tabela 7 reúne os tempos de indução dos testes realizados a 200 bar e sub-resfriamento de 10 °C, e permite identificar a similaridade dos resultados das dosagens de 1 e 3 % do Inibidor C e a piora do desempenho da mistura de 30 % de etanol e Inibidor C em um mesmo sub-resfriamento.

*Tabela 7- Tempos de indução e cristalização obtidos nos testes a 200 bar*

Teste	Tempo de Indução (h)			Tempo de Cristalização (h)		
	Exp1	Exp2	Exp3	Exp1	Exp2	Exp3
Água + Inibidor A (3%)	1,34	23,76	>210	2,63	2,56	-
Água + Etanol (30 %)	0,08	0,09	-	1,91	2,76	-
Água + Etanol (30 %) + Inibidor A (3%)	0,30	1,84	10,04	0,59	0,72	0,73
Água + Inibidor A (1%)	6,56	31,53	>100	21,05	12,09	-

## 5. CONCLUSÕES

Os inibidores cinéticos exercem influência sobre o processo de nucleação e crescimento de cristais de hidratos podendo tornar sua formação lenta ou até impedi-la, porém, para algumas condições de operação, seu efeito não é suficiente para evitar o bloqueio de dutos. A combinação de inibidor cinético e termodinâmico pode permitir a redução das vazões de inibidores termodinâmicos usualmente utilizadas e que constituem uma preocupação do ponto de vista econômico.

Os experimentos com inibição apenas cinética confirmaram que em um sub-resfriamento de 10°C o inibidor exerce uma forte influência no processo de formação de hidratos, mas já não pode ser considerado uma inibição segura.

Os resultados dos testes realizados com etanol na proporção de 10 % mostraram que dois dos três inibidores testados tiveram um aumento considerável no tempo de indução, mesmo em condições de sub-resfriamento elevados. Em contrapartida, os resultados dos testes com 30 % de etanol mostraram que com grandes concentrações do álcool a adição de inibidor cinético passa a ter um efeito bastante reduzido.

Esta constatação permite concluir que a relação entre desempenho do inibidor cinético e sub-resfriamento é válida apenas para os sub-resfriamentos calculados a partir da água pura, não podendo ser estendida para os sub-resfriamentos obtidos da curva de equilíbrio termodinâmicos considerando misturas de água e etanol.

Portanto, o etanol pode auxiliar os inibidores cinéticos em condições de sub-resfriamento cujo o inibidor cinético sozinho está próximo ao limite de desempenho satisfatório. Nestas condições, a utilização do inibidor cinético é economicamente atrativa. A elevação do desempenho trazida pela injeção de etanol em pequena proporção pode viabilizar o uso de inibidores cinéticos nestes casos. Entretanto quando as condições de sub-resfriamento forem severas e exigirem grandes quantidades de etanol a inibição combinada não é indicada.

Identificou-se indícios de alteração na agregação dos cristais formados com e sem a presença de inibidores cinéticos e, também, nas suas combinações com etanol. Estes resultados mostraram que a inibição combinada pode ser útil em evitar o bloqueio de dutos impedindo que os cristais de hidrato se aglomerem, mesmo que ocorra o início do processo de cristalização. Entretanto, esta alternativa de inibição

não é indicada para sistemas de escoamento onde o gás é o fluido predominante, haja vista a baixa eficiência do gás em carrear as partículas de hidratos.

A dispersão dos tempos de indução encontrada nas repetições dos testes evidencia uma das principais dificuldades na realização de testes de campo para estratégias envolvendo inibidores cinéticos. Como os prejuízos causados pelo bloqueio de um duto são muito maiores que as economias geradas pela estratégia de prevenção de hidratos, normalmente não se admite um aumento no risco do bloqueio mesmo que a economia com inibidores seja significativa.

Ao considerar os resultados deste estudo na escolha de um cenário que viabilize testes em campo, deve-se considerar uma nova abordagem de gerenciamento de risco, uma vez que não há como garantir que a nas condições testadas não haverá crescimento dos cristais em tempo inferior ao tempo de residência das moléculas de água no duto. Sistemas de gás dominado, com baixos volumes de água, sub-resfriamento próximo a 10 °C e eficiente monitoramento de pressão são mais indicados para os testes de campo uma vez que o crescimento do hidrato pode ser percebido sem que haja o bloqueio do duto e, portanto, sem trazer prejuízos financeiros e de segurança.

Como proposta de trabalhos futuros destaca-se o estudo de combinações de etanol em dosagens próximas a 10% e sub-resfriamentos de 14, 12 e 10 °C (calculados apenas em relação à água pura) a fim de identificar um cenário seguro para utilização da inibição combinada, uma vez que este trabalho partiu de um subresfriamento de 15,6° e apresentou bons resultados, porém não suficientes para testes de campo. Além disto propõe-se estudar a influência de inibidores de corrosão no desempenho dos inibidores cinéticos e termodinâmicos uma vez que estes produtos estão frequentemente presentes em dutos de exportação de gás.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEI Nº 9.478, DE 6 DE AGOSTO DE 1997. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L9478.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478.htm)>. Acessado em: 22 Fevereiro 2017.
2. Anuário Estatístico 2016. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario\\_Estatistico\\_ANP\\_2016.pdf](http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf)>. Acessado em: 10 Dezembro 2016.
3. Resenha Energética Brasileira. Disponível em: <<http://www.aben.com.br/Arquivos/456/456.pdf>>. Acessado em: 22 fevereiro 2017.
4. RESOLUÇÃO ANP Nº 17, DE 18.3.2015. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acessado em: 22 Fevereiro 2017.
5. PORTARIA ANP Nº 249, DE 1º.11.2000, 10 Março 2016. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>.
6. YANG, M.; CHONG, A. R.; ZHENG, J. Advances in nuclear magnetic resonance (NMR) techniques for the investigation of clathrate hydrates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **74**, 2017.
7. HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Indust Eng Chem*, **26**, 851-855, 1934.
8. KAMAL, M. S.; HUSSEIN, I. A.; SULTAN, A. S. Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **60**, 206–225, 2016.
9. MANAKOV, A. Y.; KOSYAKOV, V. I.; SOLODOVNIKOV, S. F.; Structural Chemistry of Clathrate Hydrates and Related Compounds. Novosibirsk: Elsevier, 2016.

10. SLOAN, E. D.; KOH, C. A.; Clathrate hydrates of natural gases. 3<sup>a</sup> ed. Oxford: CRC press, 2008.
11. SLOAN, E. D. et al.; Natural gas hydrates in flow assurance. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2011.
12. AHMADI, M. A.; BAHADORI, A.; Fluid Phase Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs. 1<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2017.
13. WANG, S.; YANG, M.; LIU, W.; ZHAO, J.; Y., S. Investigation on the induction time of methane hydrate formation in porous media under quiescent conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **145**, 565-572, 2016.
14. ZHAO, J.; WANG, C.; YANG, M.; LIU, W.; XU, K.; LIU, Y.; SONG, Y. Existence of a memory effect between hydrates with different structures (I, II, and H). *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **26**, 330-335, 2015.
15. HUO, H. J.; WANG, R. H.; NI, H. J.; LIU, Y. L. An Experimental Study on the Synergetic Effects of Kinetic and Thermodynamic gas Hydrate Inhibitors. *Petroleum Science and Technology*, **32:16**, 1940-1947, 2014.
16. LORIMER, S. ;MEG for Hydrate and Ice Control: Ormen Lange Experience, In: SPE Advanced Technology Workshop, 2009, Doha.
17. FU, S. B.; CENEGY, L. M.; NEFF, C. S. ;A Summary of Successful Field Applications of A Kinetic Hydrate Inhibitor. In: SPE International Symposium, 2001, Houston.
18. WU, M.; WANG, S.; LIU, H. A Study on Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **16**, 81-85, 2007.
19. CARROL, J.; Natural gas hydrate. 2<sup>a</sup> ed. Oxford: Elsevier, 2009.
20. KELLAND, M. A. History of the Development of Low Dosage Hydrate Inhibitors. *Energy Fuels*, **20**, 825-847, 2006.

21. DING, A.; WANG, S.; PELEMIS, T.; CRISAFIO, C.; LOU, X. Specific critical concentrations of low dosage hydrate inhibitors in a THF–NaCl hydrate formation solution. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **5**, 577–584, 2010.
22. LEE, S. Y.; C., K. H.; LEE, J. D. Morphology study of methane–propane clathrate hydrates on the bubble surface in the presence of SDS or PVCap. *Journal of Crystal Growth*, **402**, 249–259, 2014.
23. KANG, S. P.; SHIN, J. Y.; LIM, J. S.; LEE, S. Experimental measurement of the induction time of natural gas Hydrate and its prediction with polymeric kinetic inhibitor, **116**, 817-823, 2014.
24. COHEN, J. M.; WOLF, P. F.; W.D., Y. Enhanced Hydrate Inhibitors: Powerful Synergism with Glycol Ethers. *Energy Fuels*, **12**, 216-218, 1998.
25. YANG, J.; TOHIDI, B. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique. *Chemical Engineering Science*, **66**, 278–283, 2011.
26. FOO, C. W.; RUAN, L.; LOU, X. The inhibition performance in relation to the adsorption of a polymeric kinetic inhibitor towards THF hydrates in the presence of methanol, ethanol and monoethylene glycol. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **35**, 2016.
27. ANDERSON, R.; MOZAFFAR, H.; TOHIDI, B. ;Development of a crystal growth inhibition based method for the evaluation of kinetic hydrate inhibitors. In: 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011, Edinburgh.
28. ANDERSON, R.; MOZAFFAR, H.; TOHIDI, B. ;Application of a new crystal growth inhibition based KHI evaluation method to commercial formulation assessment. In: 7th International Conference on Gas Hydrates, 2011, Edinburgh.
29. ANDERSON, R.; MOZAFFAR, H.; TOHIDI, B. Effect of alcohols and diols on PVCap-induced hydrate crystal growth patterns in methane systems. *Fluid Phase Equilibria*, **425**, 1-8, 2016.

30. ANDERSON, R.; CHAPOY, A.; HAGHIGHI, H.; TOHIDI, B. Binary Ethanol-Methane Clathrate Hydrate Formation in the System CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12602–12607, 2009.
31. YASUDA, K.; TAKEYA, S.; SAKASHITA, M.; YAMAWAKI, H.; OHMURA, R. Binary Ethanol-Methane Clathrate Hydrate Formation in the System CH<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-H<sub>2</sub>O: Confirmation of Structure II Hydrate Formation. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 12598–12601, 2009.
32. ABAY, H. K.; SVARTAAS, T. M. Effect of Ultralow Concentration of Methanol on Methane Hydrate Formation. *Energy Fuels*, **24**, 752–757, 2010.
33. 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*, **22**, 270-278, 2015.
34. KHODAVERDILOO, K. R.; RAD, S. A.; NAEIJI, P.; PEYVANDI, K.; VARAMINIAN, F. Synergistic effects of nonylphenol ethoxylates and polyethylene glycols on performance of gas hydrate kinetic inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*, **216**, 268–274, 2016.
35. MAY, E. R.; R., W.; KELLAND, M. A.; AMAN, Z. M.; KOZIELSKI, K. A.; HARTLEY, P. G.; MAEDA, N. Quantitative kinetic inhibitor comparisons and memory effect measurements from hydrate formation probability distributions. *Chemical Engineering Science*, **107**, 1–12, 2014.
36. LUNA-ORTIZ, E.; HEALEY, M.; ANDERSON, R.; SØRHAUG, E. Crystal Growth Inhibition Studies for the Qualification of a Kinetic Hydrate Inhibitor under Flowing and Shut-In Conditions. *Energy Fuels*, **28**, 2902–2913, 2014.
37. KOH, C. A.; R.E., W.; ZHANG, W.; HIRACHAND, K.; CREECK, J. L.; SOPER, A. K. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition. *Fluid Phase Equilibria*, **194-197**, 143-151, 2002.