



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA**  
**DE PETRÓLEO**

---



**ROBSON ESDRAS DANTAS DE ARAÚJO**

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM LINHAS DE ESCOAMENTO DE  
PETRÓLEO E GÁS**

**Orientador:** Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

NATAL-RN

2014

ROBSON ESDRAS DANTAS DE ARAÚJO

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM LINHAS DE ESCOAMENTO DE  
PETRÓLEO E GÁS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Petróleo, como parte dos requisitos para obtenção do Grau em Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientador: Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

NATAL-RN

2014

ROBSON ESDRAS DANTAS DE ARAÚJO

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM LINHAS DE ESCOAMENTO DE  
PETRÓLEO E GÁS**

Monografia apresentada como pré-requisito para obtenção do título de Engenheiro de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, submetida à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Aprovado em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2014

---

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

Orientador - UFRN

---

Prof. Msc. Célio Gurgel Amorim

Membro Examinador – UFRN

---

Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

Membro Examinador – UFRN

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pelos caminhos que ele me conduz, e por mais este sonho realizado.

Aos meus pais, que estiveram sempre ao meu lado me incentivando a seguir sempre os caminhos retos da vida e progredir nos estudos.

Ao apoio forte da minha noiva Claudia Cristina, que me ajudou e sempre procurou me entender nos momentos em que não pude estar ao seu lado em função da universidade;

A minha irmã Julianna, seu esposo Brunno e minha sobrinha Leticia Murat, por serem sempre amigos e estarem sempre próximos a mim;

Aos amigos do curso de Engenharia do Petróleo, que compartilharam por muitas vezes seu tempo e conhecimento comigo;

Aos professores e corpo técnico do curso de Engenharia de Petróleo, que pacientemente nos repassou todo o seu conhecimento;

Especialmente ao Prof. Dr. Lindemberg Duarte pela orientação, mais principalmente pela confiança e paciência;

A todos da Petroeng, pelo suporte para concluir este curso.

*“O Senhor é meu pastor, nada me faltará. Em verdes prados ele me faz repousar. Conduz-me junto às águas refrescantes, restaura as forças de minha alma. Pelos caminhos retos ele me leva, por amor do seu nome. Ainda que eu atravesse o vale escuro, nada temerei, pois estais comigo. Vosso bordão e vosso báculo são o meu amparo.”*

*(Salmo 22, 1-4)*

## RESUMO

---

Na área de E&P (Exploração e Produção) de Petróleo, muitos são os problemas que as empresas enfrentam para extrair o óleo ou gás do reservatório, e transportá-lo até suas instalações para separação óleo/gás/água. Para o gás natural, que será tema deste trabalho, um dos problemas enfrentados nas suas linhas de extração do óleo e gás natural do poço, e escoamento até as estações coletoras, é a formação de hidratos na tubulação, pois o mesmo se aglutina nas linhas (dutos) de escoamento, capturando as moléculas de gás, principalmente as moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ). O hidrato vai se acomodando em determinados pontos, diminuindo a vazão do gás, podendo até obstruir totalmente o gasoduto. Para que isso não ocorra, estudos das propriedades termodinâmicas do gás e do ambiente devem ser feitos, para que possam ser aplicados os inibidores de formação de hidrato em pontos chave do gasoduto, evitando que o hidrato se forme e cause maiores danos aos equipamentos e a produção. O Rio Grande do Norte é um produtor de petróleo e gás natural em terra. Então com base em dados termodinâmicos, e com o auxílio do software Hysys, poderá ser feita uma simulação para as condições em que há formação de hidratos, e com base nas suas respostas, poderá ser informado qual o local mais adequado para injeção do inibidor no gasoduto. Para mensurar a quantidade do inibidor escolhido que deverá ser injetado no gasoduto, utilizou-se o programa Hydrate Plus (Flow Phase).

---

**Palavras-chaves:** Hidrato, Gás Natural, Inibidor.

## ABSTRACT

---

In the E & P (Exploration and Production) Petroleum, many problems faced by companies to extract oil or gas reservoir, and transports it to its facilities for oil / gas / water. For natural gas, which will be the subject of this work, one of the problems faced in their extraction lines of oil and natural gas from the well, and flow to the collection stations, is the formation of hydrates in the pipeline, because it coalesces in lines (ducts) flow by capturing gas molecules, especially molecules of methane (CH<sub>4</sub>). The hydrate will accommodate at certain points, reducing the flow of gas, and may even completely block the pipeline. To avoid this, studies of the thermodynamic properties of the gas and the environment should be made so that they can be applied the hydrate formation inhibitors in key points of the pipeline, preventing hydrate is formed and cause further damage to the equipment and the production. The Rio Grande do Norte is a producer of oil and natural gas onshore. Then based on thermodynamic data, and with the help of Hysys software, a simulation can be done to the conditions in which there is formation of hydrates, and based on your answers, you may be informed that the most appropriate place for injection of the inhibitor in pipeline. To measure the amount of the selected inhibitor to be injected into the pipeline was used Plus hydrate (Phase Flow).

---

**Keywords:** Hydrate, Natural Gas, inhibitor.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 – OBJETIVOS.....	16
1.1.1 – Objetivo Geral.....	16
1.1.2 – Objetivos Específicos.....	16
1.2 – JUSTIFICATIVAS.....	16
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	17
2.1 – O GÁS NATURAL.....	17
2.2 – HIDRATO.....	18
2.3 – TIPOS DE HIDRATOS.....	21
2.3.1 - Hidratos Tipo I.....	22
2.3.2 - Hidratos Tipo II.....	23
2.4 – ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA FORMAÇÃO DE HIDRATO.....	24
2.5 – CINÉTICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS.....	26
2.6 – INIBIDORES.....	28
3. METODOLOGIA.....	30
3.1 – DADOS DO PROJETO.....	30
3.2 – DADOS DO PROCESSO.....	31
3.3 – METODOLOGIA UTILIZADA.....	33
3.3.1 – Simulador Hysys (Aspen).....	33
3.3.2 – Simulador Hydrate Plus (Flow Phase).....	34
4 – RESULTADOS.....	34
4.1 - Avaliações da Formação de Hidrato.....	34
4.2 – Cálculos para Injeção de Inibidor.....	37
5. CONCLUSÕES.....	40

6. RECOMENDAÇÕES.....	41
REFERÊNCIAS .....	42

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Poços de gás associado.....	14
Figura 2. Poços de gás não-associado.....	15
Figura 3. Hidrato sendo retirado de uma tubulação.....	18
Figura 4. Cristal de Hidrato.....	19
Figura 5. Reticulo Cristalino de Hidrato.....	20
Figura 6. Dodecaedro. Poliedro com 12 lados (gaiola pequena). ....	22
Figura 7. Tetradecaedro. Poliedro com 14 lados (gaiola grande) .....	23
Figura 8. Dodecaedro. Poliedro com 12 lados (gaiola pequena). ....	23
Figura 9. Hexadecaedro. Poliedro com 16 lados (gaiola grande) .....	24
Figura 10. Gráfico da formação de Hidratos.....	37
Figura 11. Esquemático da injeção de inibidor na tubulação.....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados do gás natural em 2012. ....	17
Tabela 2. Composição do gás que chega a estação coletora. ....	31
Tabela 3. Caracterização do óleo do poço de PRN-001.....	32
Tabela 4. Dados do processo do poço PRN-001.....	32
Tabela 5. Condições operacionais para estudos de formação de hidrato do poço PRN-001 em condições de partida do poço .....	33
Tabela 6. Resultados obtidos de formação de hidrato para o poço PRN-001 em condições de despressurização/partida.....	35
Tabela 7. Resultados obtidos de formação de hidrato para o poço PRN-001 em condições normais de operação. ....	35
Tabela 8. Tabela informativa de condições e cálculos para injeção de inibidor na tubulação. ....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$m^3$  - Metro Cúbico;

$g/cm^3$  – Grama por centímetro cúbico

cP – Centipoise (Unidade de Viscosidade)

MMSCFD – Milhões de pés cúbicos por dia;

SCFD – pé cúbico por dia;

bbl – Barril;

bbl/dia – Barril por dia

Kpa – Quilo Pascal

K – Kelvin

°C – Grau Celsius

H<sub>2</sub>O – Fórmula da Água;

CH<sub>4</sub> – Fórmula do Metano

CO<sub>2</sub> – Fórmula do Gás Carbono

H<sub>2</sub>S – Fórmula do Gás Sulfídrico

CO – Monóxido de Carbono

H<sub>2</sub> – Gás Hidrogênio

NaCl – Cloreto de Sódio

CaCl<sub>2</sub> – Cloreto de Cálcio

KCl – Cloruro de Potássio

MEG - Monoetilenoglicol

DEG - Dietilenoglicol

TEG - Trietilenoglicol

pH – Potencial Hidrogeniônico

°API - Escala arbitrária que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo;

PRN-001- Poço Rio Grande do Norte 001;

E&P – Exploração e Produção;

ANP – Agência Nacional de Petróleo.

## 1. INTRODUÇÃO

O Gás Natural é um combustível fóssil encontrado na natureza, normalmente em reservatórios profundos localizados no subsolo da terra, associado ou não ao petróleo. Assim como o petróleo, ele resulta da degradação da matéria orgânica, fósseis de animais e plantas pré-históricas, sendo retirado dos reservatórios através de perfurações de poços.

Inodoro, incolor e de queima mais limpa que os demais combustíveis, o Gás Natural é resultado da combinação de hidrocarbonetos gasosos, nas condições normais atmosféricas de pressão e temperatura, contendo, principalmente, metano e etano.

O Gás Natural associado é aquele que, em reservatórios, se encontra dissolvido em óleo ou se apresenta como uma “capa” de gás. Este tipo de gás, antes de ser distribuído, precisa ser separado do óleo e condicionado (Figura 1).

O Gás Natural não-associado é denominado assim, por ser encontrado em reservatórios sem, ou com quantidades mínimas de petróleo bruto, o gás não-associado é tipicamente rico em CH<sub>4</sub>, mais pobre em componentes mais pesados (Figura 2).

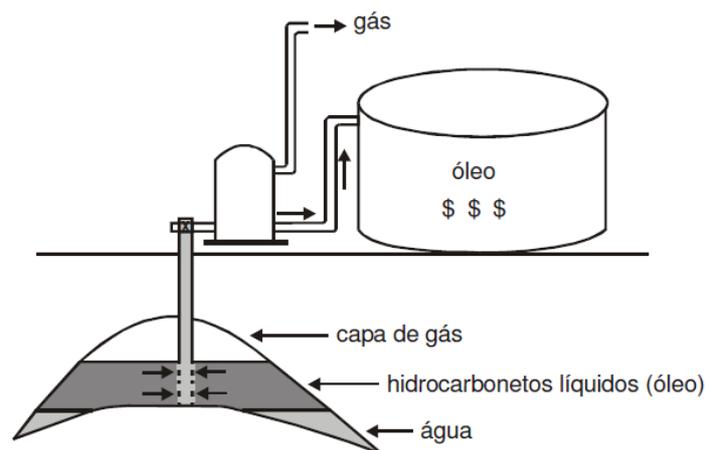


Figura 1. Poços de gás associado.

Fonte: (Rosa, 2006)

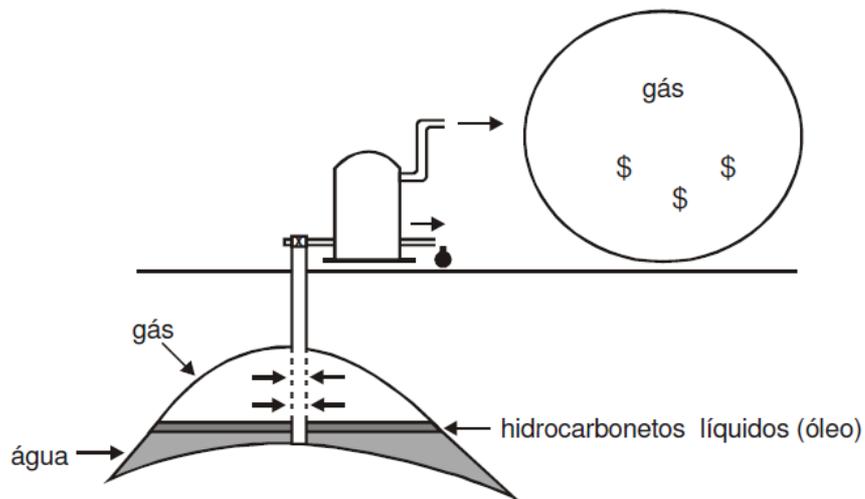


Figura 2. Poços de gás não-associado.

Fonte: (Rosa, 2006)

O Gás Natural tem sido muito utilizado, uma vez que, ele é considerado uma fonte limpa de energia. Nos últimos 10 anos, a produção nacional de gás natural apresentou crescimento médio de 5,6% ao ano, atingindo 25,8 bilhões de m<sup>3</sup> em 2012, volume 7,3% maior que o de 2011. (FONTE: Anuário Estatístico ANP 2013).

O gás natural é geralmente transportado por tubulações, dos poços às estações de processamento primário, deste último até as UPGN's (Unidade de Processamento de Gás Natural) e posterior, até o ponto onde o mesmo será consumido (Indústrias, Postos, etc.). Esse transporte requer alguns cuidados, e manutenção, para evitar furos por corrosões nas tubulações e formação de hidrato, dentre outros. Evitar preventivamente a formação de hidrato nas tubulações diminui problemas futuros com obstrução dessas tubulações e redução da vazão do gás natural.

## 1.1– OBJETIVOS

### 1.1.1 – Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o escoamento de gás natural em um gasoduto, através de uma análise das condições termodinâmicas de formação de hidrato.

### 1.1.2 – Objetivos Específicos

- Avaliar as condições de formação de hidrato na linha de escoamento;
- Com base nos dados do gás avaliar a temperatura de formação de hidrato;
- Avaliar qual o melhor ponto de injeção do inibidor para evitar a formação de hidrato no gasoduto.

## 1.2– JUSTIFICATIVAS

A principal forma de transporte do gás natural é o gasoduto terrestre e/ou submarino. A presença de água no gasoduto em alta pressão e baixa temperatura leva a um ambiente favorável para formação do hidrato. Para evitar esse problema, é necessário a adição de um inibidor. Este composto obstrui os dutos diminuindo a vazão do gás no gasoduto, e aumenta a pressão, podendo até obstruir o gasoduto, causando problemas financeiros as indústrias que o explora.

No Rio Grande do Norte, existem vários campos produtores de petróleo em terra e no mar. Neste trabalho será analisada uma linha de escoamento de Gás Natural, de um poço produtor em terra. A simulação para formação de Hidrato será feita considerando a saída do gás desde a árvore de natal, até a chegada do *manifold* (conjunto de válvulas para recebimentos de gás ou óleo das árvores de natal) que distribuirá o gás para a estação de tratamento e posteriormente o encaminhará para as UPGN's.

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

### 2.1– O GÁS NATURAL

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves (metano, etano, propano, etc), que à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso. É um gás inodoro e incolor, não é tóxico e é mais leve que o ar. O gás natural é uma fonte de energia limpa, que pode ser usada nas indústrias, substituindo outros combustíveis mais poluentes, como óleos combustíveis, lenha e carvão. Desta forma, ele contribui para reduzir o desmatamento e diminuir o tráfego de caminhões que transportam óleos combustíveis para as indústrias. As reservas de gás natural são muito grandes e o combustível possui inúmeras aplicações em nosso dia-a-dia, melhorando a qualidade de vida das pessoas. Os hidrocarbonetos leves do gás natural têm grande valor como combustível e como matéria-prima para as plantas petroquímicas. Como combustível, nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento, muito utilizado também em termoelétricas para geração de eletricidade, e fortemente utilizado como combustível para veículos a motor no Brasil.

O Brasil aparece como 31º maior produtor e consumidor de gás natural do mundo de acordo com os dados da ANP (Agência Nacional de Petróleo) (Figura 2).

Gás Natural (Bilhões m <sup>3</sup> ) 2012			
	Consumo	Produção	Reserva provada
<b>Brasil</b>	29,20	18,70	450,00

Tabela 1. Dados do gás natural em 2012.

Fonte: (Anuário Estatístico ANP 2013).

A distribuição do gás natural é feita através de uma rede de gasodutos de maneira segura, pois não necessita de estocagem de combustível e por ser mais leve do que o ar, dispersa-se rapidamente na atmosfera em caso de vazamento.

Esse transporte deve conter alguns cuidados para que não haja problemas de escoamento, como as condições que favorecem a formação de hidratos. A presença de água livre, alta pressão e baixa temperatura, são alguns fatores que influenciam fortemente a formação de hidratos. Por exemplo, em um duto submarino, à medida que o gás alcança profundidades maiores, e, portanto, menores temperaturas ocorrem condensação da água presente na fase vapor, acumulando-se no interior do duto. Tal fato não ocorre em gás desidratado, onde o ponto de orvalho está especificado para as condições do escoamento, isso porque o ponto de orvalho fica abaixo da temperatura do gás no fundo do mar.

No gás úmido, quando a temperatura for inferior àquela de formação de hidratos, cristais começarão a se formar, acumulando nos pontos de estagnação do duto, podendo até chegar à obstrução total do fluxo. A figura 3 mostra um tampão de hidrato sendo retirado de uma tubulação.

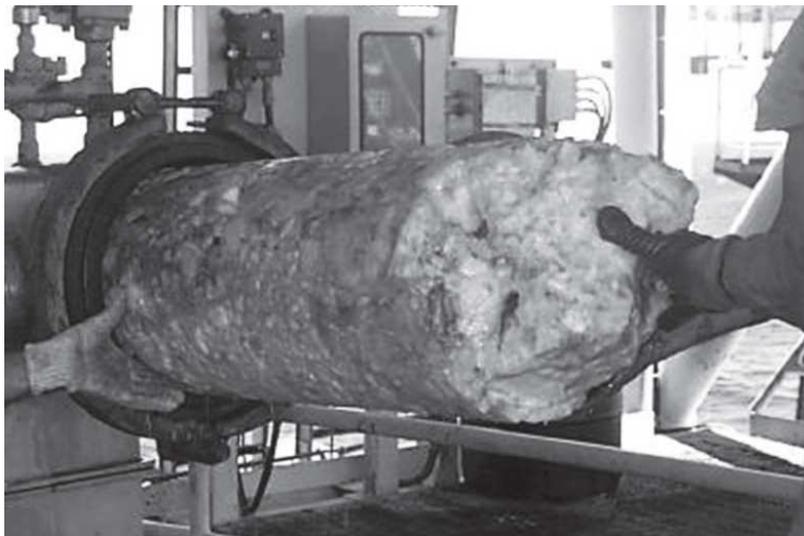


Figura 3. Hidrato sendo retirado de uma tubulação.  
Fonte: (JOÃO FILHO, 2014).

## 2.2– HIDRATO

Os hidratos são compostos cristalinos com a aparência de um cristal de gelo (Figura 4), onde dois ou mais componentes são associados sem ligação

química ordinária. Essa associação ocorre por meio de um completo encapsulamento de um tipo de molécula por outra molécula. Para a sua formação é necessário altas pressões e baixas temperaturas, além do contato da água com o gás. A formação de hidratos em linhas de escoamento implicam em perda de produtividade, maior consumo energético, danos aos equipamentos e comprometimento da segurança das atividades. Ele obstrui gasodutos, equipamentos de processamento de gás natural, linhas de surgência de poços e até mesmos poços em perfuração.

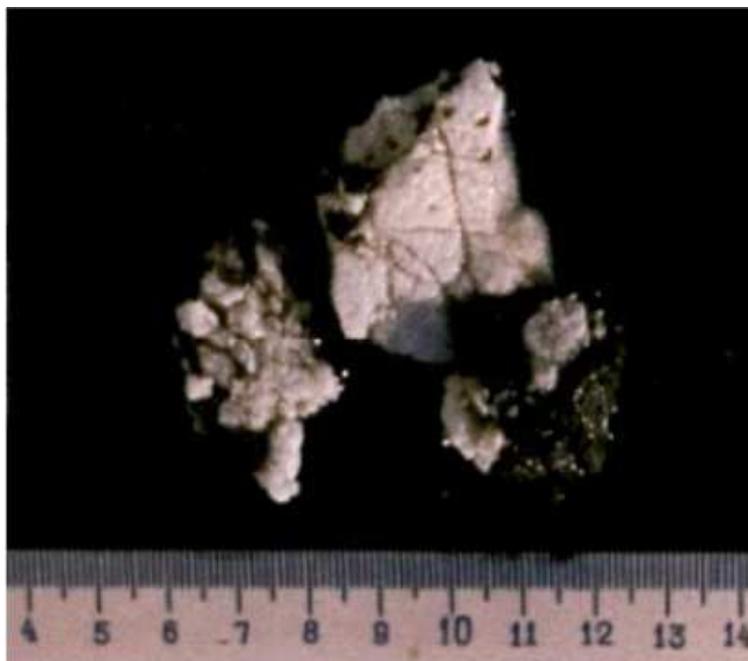


Figura 4. Cristal de Hidrato.  
Fonte: (Clennell, 2000).

Assim, torna-se fundamental o conhecimento das condições termodinâmicas para formação de hidratos, para assim adicionar os inibidores, que pode ser sais, álcoois e glicóis.

A formação de hidratos em sistemas de gás natural é um problema crítico para a indústria petrolífera, por causar muitos prejuízos devido à queda de produtividade, e devido ao tempo e aos gastos despendidos em operações de

limpeza dos equipamentos e tubulações. Tendo em vista que a produção de gás natural vem crescendo cada vez mais nos últimos anos, torna-se de fundamental importância o conhecimento dos fenômenos que regem o processo da formação de hidratos e as maneiras de se prevenir essa formação.

Hidratos são estruturas sólidas que podem se formar quando há água na presença de gases de baixo peso molecular e/ou hidrocarbonetos de cadeias curtas. Essas estruturas podem se formar em temperaturas de até 310 K ou 36,85 °C(Baptista).

Devido à possibilidade de formação de hidratos a temperaturas consideravelmente superiores ao ponto de congelamento da água, torna-se interessante determinar mais precisamente as condições de temperatura e de pressão nas quais há ou não a sua formação.

A formação de hidratos ocorre quando a água, através de forças de ligação (pontes de hidrogênio), conforma-se de modo a formar um retículo cristalino que, para ser estabilizado, precisa englobar alguma molécula, geralmente gasosa (Figura 5).



Figura 5. Reticulo Cristalino de Hidrato.  
Fonte: (Baptista 2006).

No início da era da exploração e negociação do gás não era aparentemente importante, a formação de hidratos de gás natural.

O gás natural era produzido e entregue a pressão relativamente baixa. Assim, os hidratos nunca eram encontrados. No século XX, com a expansão da

indústria de gás natural, a produção, a transformação, a distribuição de gás natural ocorriam a altas pressões.

Dessa forma, descobriu-se que os equipamentos de processamento estavam formando o que parecia ser gelo, embora, a temperatura era muito superior a 0°C. Foi na década de 1930 que Hammerschmidt demonstrou claramente que o que se conhecia como "gelo que queima" era, na verdade, hidratos de gás (Carrol; 2009; p3).

Na indústria do petróleo, o termo hidrato é reservado às substâncias que são normalmente gasosas à temperatura ambiente. Estes incluem o metano, o etano, o dióxido de carbono, e o sulfureto de hidrogênio.

Neste sentido, este trabalho propõe uma simulação termodinâmica para prever a formação de hidratos de gás, em uma linha de transporte de gás natural que liga do poço PRN-001 a uma estação coletora, equacionando o equilíbrio entre a fase líquida e gasosa, sob a ação de inibidores.

### 2.3– TIPOS DE HIDRATOS

No reservatório, a água está sempre presente, assim, o gás natural é produzido sempre saturado com água. À medida que a temperatura e a pressão são alteradas durante a produção do gás, a água pode se condensar.

Além disso, a água é frequentemente envolvida no processamento de gás natural. No processo para adoçar o gás natural (ou seja, a remoção de sulfeto de hidrogênio e de dióxido de carbono, os chamados "gases ácidos") muitas vezes, são empregadas soluções aquosas.

Vários processos são concebidos para remover a água do gás natural. Esta associação de água e de gás natural significa que os hidratos serão encontrados em certas condições da produção e processamento de gás natural.

Os hidratos são classificados pelo arranjo das moléculas de água no cristal e, por conseguinte, a estrutura de cristal. Dois tipos de hidratos são comumente encontrados nas áreas de atividades do petróleo: Tipo I e Tipo II, por vezes referido como a Estrutura I e II. Um terceiro tipo de hidrato que também

pode ser encontrada é Tipo H (também conhecido como estrutura H), mas é muito menos comum. (Carroll, 2009).

### 2.3.1 - Hidratos Tipo I

A mais simples das estruturas de hidratos é o Tipo I. É feito de dois tipos de gaiolas: dodecaedro (Figura 6), um poliedro de doze lados, em que cada face é um pentágono regular, e tetradecaedro (Figura 7), um poliedro catorze lados com doze caras pentagonais e duas faces hexagonais. As gaiolas dodecaédricas são menores do que as gaiolas tetradecaédricas; assim, muitas vezes o dodecaedro é referido como gaiolas pequenas, enquanto as gaiolas do tetradecaedro são referidos como gaiolas grandes.

Hidratos de tipo I consistem de 46 moléculas de água. Se uma molécula hóspede ocupa cada uma das gaiolas, a fórmula teórica para o hidrato é  $X \cdot 5 \frac{3}{4} H_2O$ , em que X é o hidrato.

Algumas formas comuns para formar hidrato do tipo I, incluem o metano, o etano, dióxido de carbono e sulfatos de hidrogênios. Nos hidratos de  $CH_4$ ,  $CO_2$  e  $H_2S$ , a molécula hóspede pode ocupar tanto a pequena quanto as grandes gaiolas. Por outro lado, a molécula de etano ocupa apenas as grandes gaiolas.

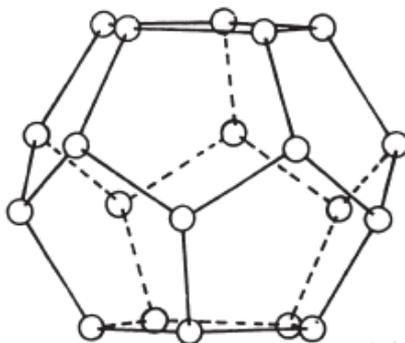


Figura 6. Dodecaedro. Poliedro com 12 lados (gaiola pequena).  
Fonte: (Carroll, 2009).

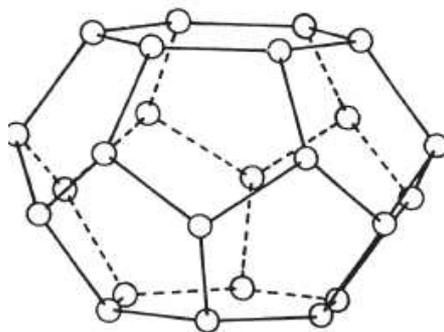


Figura 7. Tetradecaedro. Poliedro com 14 lados (gaiola grande)  
Fonte: (Carroll, 2009).

### 2.3.2 - Hidratos Tipo II

A estrutura dos hidratos do Tipo II é significativamente mais complicada do que a do Tipo I. Os hidratos de Tipo II são também construídos a partir de dois tipos de gaiolas. As estruturas de unidades de um hidrato de Tipo II são: o dodecaedro (Figura 8), um poliedro de doze lados, em que cada face é um pentágono regular, e o hexadecaedro (Figura 9), um poliedro de dezesseis lados, sendo doze faces pentagonais e quatro faces hexagonais. As gaiolas dodecaédricas são menores do que as gaiolas hexadecaédricas.

O hidrato de tipo II consiste de 136 moléculas de água. Sendo que uma molécula hóspede ocupa todas as gaiolas, a composição teórica é  $\bullet X 5 \frac{2}{3} H_2O$ , onde X é o hidrato.

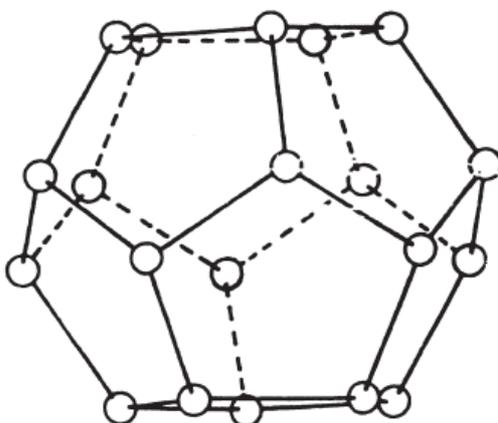


Figura 8. Dodecaedro. Poliedro com 12 lados (gaiola pequena).  
Fonte: (Carroll, 2009).

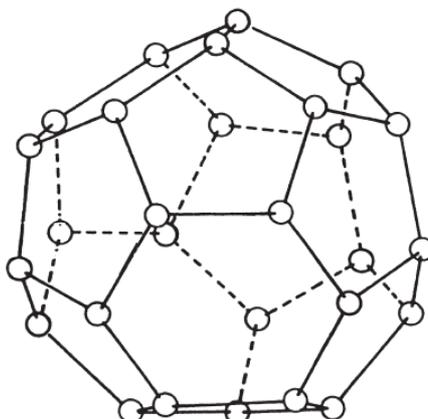


Figura 9. Hexadecaedro. Poliedro com 16 lados (gaiola grande)  
Fonte: (Carroll, 2009).

## 2.4– ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA FORMAÇÃO DE HIDRATO

Os cristais de hidrato são formados geralmente por gases metano, etano e sua mistura. Os métodos computacionais para a estimativa do equilíbrio termodinâmico para a formação de hidratos foram iniciados por Van der Waals e Platteuw em 1959. O entendimento da cinética de formação de hidratos e de sua dissociação é muito importante para a indústria petrolífera.

A análise termodinâmica para a obtenção das condições de formação de hidratos começa pelo estudo de um sistema composto por 3 fases:

- I. Fase  $\alpha$ : Nesta fase a água “livre” está contida no sistema, ou seja, a substância formadora do retículo cristalino que dará origem a estrutura do hidrato. Nesta fase pode haver, misturados com a água, inibidores da formação de hidratos. A fase  $\alpha$  pode encontrar-se em qualquer estado de agregação (sólido líquido ou gasoso).
- II. Fase H: representa o retículo cristalino formado pelas moléculas de água.
- III. Fase gasosa (G): Nessa fase encontram-se as substâncias com possibilidades de serem fixadas no retículo cristalino. No caso analisado, essa fase é formada pelos elementos que compõem o gás natural. Para se

obter as condições de estado para a formação de hidratos, parte-se inicialmente da igualdade de potenciais químicos para a água entre a fase  $\alpha$  e a fase H (Equação 1)

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^H \quad (1)$$

- $\mu_w^\alpha$  = Potencial Químico da água na fase  $\alpha$ ;
- $\mu_w^H$  = Potencial Químico da água na fase H;

para o potencial químico da água na fase  $\alpha$  pode-se escrever:

$$\mu_w^\alpha = \mu_w^0 + RT \ln (f_w^\alpha / f_w^0) \quad (2)$$

- $\mu_w^0$  = Potencial Químico em um estado de agregação puro;
- R = Constante universal dos gases;
- T = Temperatura;
- $f_w^\alpha$  = fugacidade da água na fase  $\alpha$ ;
- $f_w^0$  = fugacidade da água em um estado de agregação puro;

e o potencial químico da água na fase H, vem da termodinâmica estatística.

$$\mu_w^H = \mu_w^\beta + RT \sum_i U_i \ln(1 - \sum_k Y_{ki}) \quad (3)$$

- $\mu_w^\beta$  = Potencial Químico da água na fase  $\beta$ ;
- $\sum_i U_i$  = Somatório do número de cavidades do tipo  $i$  por molécula de água no retículo cristalino;
- $\sum_k$  = Somatório das cavidades.
- $Y_{ki}$  = É a probabilidade de um elemento  $i$  vir a ser fixado em uma cavidade  $k$ .

Deste modo se substituirmos as equações (2) e (3) na equação (1), pode-se escrever a equação da seguinte forma:

$$\mu_w^0 + RT \ln (f_w^\alpha / f_w^0) = \mu_w^\beta + RT \sum_i U_i \ln(1 - \sum_k Y_{ki}) \quad (4)$$

O potencial químico da água na fase  $\alpha$ , equação (4), pode ser modificado, aplicando-se a equação de Gibbs-Duhem, para ficar apenas em função da temperatura e da pressão (para o caso sem o uso de inibidores de formação de hidratos). Assim, tem-se que:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left( \frac{\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_0}{RT} dP = \ln \left( \frac{f_w^\alpha}{f_w^0} \right) - \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (5)$$

- $\Delta\mu_0$  = Diferenças de potenciais químicos;
- $\Delta H_0$  = Diferenças de entalpia molares;
- $\Delta V_0$  = Diferenças de volumes molares.
- $\Delta C_p$  = Variação da capacidade calorífica.

A equação (5) é a expressão a ser resolvida para se obter as condições de estado para a formação de hidratos para um dado gás natural. É uma expressão implícita na pressão, exigindo um processo iterativo para o cálculo da pressão de equilíbrio para uma dada temperatura. Para a resolução dessa equação foi utilizado o método numérico da secante (Rossi, 1990).

## 2.5 – CINÉTICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS

O objetivo do estudo da cinética na formação de hidrato é descrever e quantificar os fenômenos dependentes do tempo, que regem a formação de hidratos.

Comparativamente aos avanços feitos no campo da termodinâmica da formação de hidratos, a cinética ainda é muito menos compreendida. Pode-se esperar um decréscimo de precisão nas medições experimentais e nos modelos teóricos de caracterização de cinética, em torno de uma ordem de grandeza em relação aos correspondentes estudos no campo da termodinâmica.

O estudo da cinética é de fundamental importância para a indústria petrolífera. Com a evolução das atividades de produção de gás natural, a quantidade de inibidores necessária para se evitar a formação de hidratos passaram a ser cada vez mais necessárias. Isso despertou a necessidade de se conhecer mais precisamente os mecanismos que regem a cinética da formação de hidratos, de modo a desenvolver técnicas para retardar a taxa de crescimento desses cristais.

A cinética da formação de hidratos pode ser tratada de forma análoga ao processo de cristalização, e assim, pode-se dividir a cinética da formação de hidratos em (Baptista):

- Nucleação;
- Crescimento;
- Inibição;
- Dissociação.

Pode-se levar em consideração, três diferentes tipos de mecanismos de nucleação:

- **Nucleação homogênea:** ocorre no seio de uma fase fluida e na ausência de uma interface sólido-fluida.
- **Nucleação heterogênea:** resulta da presença de superfícies sólidas dos próprios cristais, da parede da tubulação e das partículas sólidas em suspensão.

- **Nucleação secundária:** está ligada a presença dos próprios cristais de hidratos.

A nucleação ocorre preferencialmente nas vizinhanças da interface água-hidrocarboneto (gasosa ou eventualmente líquida). Os germes de nucleação que alcançarem o tamanho crítico constituem os anéis de nucleação, a partir daí os cristais de hidratos se desenvolvem na fase de crescimento. O tempo necessário para formar os anéis de nucleação é denominado período de latência ou tempo de incubação. A formação de hidratos pode ser evitada quando se opera fora das condições termodinâmicas de formação. Isto pode ser realizado através do aumento da temperatura a uma dada pressão ou da redução da pressão a uma dada temperatura. Caso estas possibilidades sejam impraticáveis e a formação de hidratos se torne um fato, alguns artifícios para sua dissociação/prevenção podem ser usados: redução da quantidade de água no gás, descompressão, aquecimento e injeção de inibidores.

## 2.6– INIBIDORES

Devido à possibilidade de que hidratos sejam formados a temperaturas consideravelmente superiores a do ponto de congelamento da água, torna-se interessante determinar mais precisamente as condições de temperatura e de pressão nas quais ocorre ou não a formação de hidratos.

Os mecanismos de inibição de formação de hidratos são classificados em cinético e termodinâmico. A utilização de inibidores termodinâmicos como diferentes tipos de glicóis e sais é prática comum na formulação de fluidos. No entanto, problemas como corrosão, precipitação de sais, ajuste de densidade e toxidez são verificados com o uso de tais aditivos. A utilização de inibidores cinéticos tem por objetivo diminuir a quantidade de inibidores termodinâmicos e seus inconvenientes (JOÃO FILHO, 2014).

Os inibidores de base salina, como: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), tem vantagem em relação aos álcoois, pois não são inflamáveis, e nem agressivos ao meio ambiente. Porém,

apresentam os seguintes inconvenientes: aceleraram processos de corrosão em equipamentos, possuem limite de solubilidade em água.

Inibidores de formação de hidratos são substâncias solúveis em água, geralmente sais ou álcoois. Essas substâncias têm por objetivo diminuir a quantidade de água livre do sistema, dificultando assim a formação do retículo cristalino. Seu princípio básico reside na redução da temperatura de formação dos hidratos pela mudança do potencial químico da água. Entre as vantagens pode-se destacar: a redução da temperatura de formação dos hidratos; a existência de simuladores que preveem o efeito dos inibidores na curva de formação, em quantidade suficiente é capaz de prevenir hidratos na maioria das condições; alguns inibem tanto a fase líquida quanto a vapor.

Os inibidores termodinâmicos são geralmente sais inorgânicos como *cloreto de sódio* (NaCl), *cloreto de cálcio* (CaCl<sub>2</sub>), *cloreto de potássio* (KCl), álcoois (metanol e etanol) e glicóis que tem por objetivo principal reduzir a atividade da água, e a quantidade de água livre na mistura, além de diminuir a temperatura de equilíbrio necessária para a formação de hidratos e com isso deslocar a curva de equilíbrio de fases, desfavorecendo a formação de hidratos.

Os inibidores termodinâmicos mais comuns são metanol, etanol, *monoetilenoglicol* (MEG) e *di-etilenoglicol* (DEG), comercialmente conhecido por glicol.

Todos podem ser recuperados e recirculados, mas a recuperação do metanol em muitos casos não é favorável. O MEG é muito mais usado que o DEG para temperaturas esperadas da ordem de -10 °C devido à alta viscosidade a baixas temperaturas. O *Tri-etilenoglicol* (TEG) tem pressão de vapor muito baixa para ser aplicado em um fluxo de gás.

### 3. METODOLOGIA

Os softwares existentes no mercado tem desempenhado um forte papel no auxílio à indústria na obtenção de resultados mais rápidos e precisos. A indústria do petróleo utilizam vários desses softwares em várias de seus segmentos (Perfuração, completação, simulações de reservatórios, etc.). Para determinar se em uma tubulação haverá ou não formação de hidratos em uma dada condição termodinâmica, foi utilizado dois softwares para obtenção desses resultados, o software comercial Hysys, utilizado para determinação da pressão e temperatura que haverá o encapsulamento do gás no retículo cristalino de água, formando hidratos, e o software Hydrate Plus, que auxiliou na determinação do quantitativo de inibidor que deverá ser injetado na tubulação.

#### 3.1– DADOS DO PROJETO

No Rio Grande do Norte, existem vários campos produtores de petróleo, que apesar de maduros, ainda produzem óleo de forma economicamente viável. Para este trabalho foi analisado um poço que será chamado *PRN-001* (Poço Rio Grande do Norte 001). Para este poço foi construído um gasoduto para escoamento do gás natural até o manifold da estação coletora localizada a um quilômetro, onde está instalado o vaso separador de gás natural. Para evitar maiores danos econômicos e físicos com a linha de escoamento como o bloqueio da mesma devido à possibilidade da formação de hidratos, serão realizadas simulações em softwares consolidados no mercado, para analisar quais as condições termodinâmicas ideais para formação de hidratos. Embasado nessas informações, serão simulados e propostos, qual o ponto de injeção de inibidor, qual o inibidor que será injetado e qual o quantitativo de inibidor.

### 3.2– DADOS DO PROCESSO

A composição do gás e caracterização do óleo estão descritas nas Tabelas 2 e 3 respectivamente.

Tabela 2. Composição do gás que chega a estação coletora.

<b>COMPONENTES</b>	<b>% VOL.</b>
<b>GÁS CARBÔNICO</b>	0,52
<b>OXIGÊNIO</b>	0,00
<b>NITROGÊNIO</b>	1,74
<b>METANO</b>	80,5
<b>ETANO</b>	7,41
<b>PROPANO</b>	5,66
<b>i-BUTANO</b>	0,75
<b>n-BUTANO</b>	2,06
<b>i-PENTANO</b>	0,37
<b>n-PENTANO</b>	0,40
<b>HEXANOS</b>	0,38
<b>HEPTANOS</b>	0,18
<b>OCTANOS</b>	0,01
<b>NONANOS</b>	0,01
<b>DECANOS</b>	0,01
<b>TOTAL</b>	100,00

Tabela 3. Caracterização do óleo do poço de PRN-001.

PROPRIEDADES	VALORES		UNIDADE
<b>Fluido</b>	Petróleo		---
<b>Densidade API@ 60°F</b>	56,1		°API
<b>Densidade @20/4°C</b>	0,7508		g/cm <sup>3</sup>
<b>Ponto de Fluidez</b>	<0		°C
<b>Viscosidade</b>	25°C	1,2	cP
	30°C	1,1	

Os dados de processo do poço e as condições para o estudo de formação de hidrato estão dispostos nas Tabelas 3 e 4 respectivamente.

Tabela 4. Dados do processo do poço PRN-001

DESCRIÇÃO	VALORES	UNIDADE
<b>Vazão de gás</b>	4,025	MMSCFD
<b>Vazão de líquido</b>	$7 \times 10^{-4}$	MMSCFD
<b>BSW</b>	7,0	%
<b>Temperatura de Operação</b>	30,0	°C

Tabela 5. Condições operacionais para estudos de formação de hidrato do poço PRN-001 em condições de partida do poço

<b>PRESSÃO A MONTANTE DA VALVULA AGULHA (KPA)</b>	<b>TEMPERATURA A MONTANTE DA VALVULA AGULHA (°C)</b>	<b>VAZÃO DE GÁS (SCFD)</b>	<b>VAZÃO DE ÓLEO (bbl)</b>	<b>VAZÃO DE ÁGUA (bbl)</b>
29.419,95				
19.613,29				
14.709,97				
13.729,31	50	130,655	101,89	11,32
10.787,32				
10.296,98				

### 3.3 - METODOLOGIA UTILIZADA

#### 3.3.1 – Simulador Hysys (Aspen)

O simulador HYSYS da Aspen, é um software de modelagem fácil de usar, ele permite a otimização do design e operações conceitual. O HYSYS tem uma ampla variedade de recursos e funcionalidades que abordam os desafios de engenharia de processos da indústria de energia. Este simulador dá acesso a mais de 1000 ensaios representando a produção global no banco de dados da biblioteca de ensaio, bem como a base de dados propriedade mais extensa do mundo. Ele pode lidar com a modelagem de fluxo multifásico, processamento de gás e reatores de refinaria, tornando-se a melhor escolha para a modelagem e otimização de processos de hidrocarbonetos, a partir da cabeça do poço até o ponto de venda.

Os resultados serão obtidos com o uso do simulador comercial “HYSYS”. Para esta simulação foi utilizado o modelo de escoamento de Beggs e Brill (utilizado para fluxo horizontal levando em conta o regime de escoamento) para o cálculo da perda de carga, e a equação de estado Peng-Robinson para o cálculo

das propriedades termodinâmicas. As informações das tabelas citadas anteriormente são os dados de entrada do simulador HYSYS.

### 3.3.2 – Simulador Hydrate Plus (Flow Phase)

O Flow Phase Inc. é uma empresa de desenvolvimento de softwares de engenharia que tem servido a indústria de petróleo e gás desde 1999. O Software utilizado da Flow Phase, foi o Hydrate Plus 1.12, que permite ao usuário prever temperaturas de formação de hidratos e minimizar os custos com a injeção de inibidor. Neste software as condições de hidrato podem ser calculadas com base no método de Baillie-Wichert – método que se baseia no peso específico do gás natural -, ou método de equilíbrio de Mann et. Al. e as taxas de injeção de metanol são calculados usando o método do Dr. John J. Carroll. (Hydrate Plus).

## **4 – RESULTADOS**

Os softwares utilizados foram de extrema importância, para alcançar os resultados obtidos nas tabelas abaixo. O uso combinado do Hysys com o Hydrate Plus contribuiu na simulação das condições termodinâmicas para um determinado ambiente que poderá formar hidratos, além de simular quanto de inibidor deverá ser injetado na tubulação.

### 4.1 - Avaliações da Formação de Hidrato

Neste estudo, foi necessário fazer a simulação desde a saída do gás do poço até a chegada ao manifold, em duas situações. Em condições de despressurização/partida (Tabela 6) e em condições normais de operação (Tabela 7).

Tabela 6. Resultados obtidos de formação de hidrato para o poço PRN-001 em condições de despressurização/partida.

PRESSÃO A MONTANTE DA VALVULA AGULHA (Kpa)	PRESSÃO A JUSANTE DA VALVULA AGULHA (Kpa)	TEMPERATURA A MONTANTE DA VALVULA AGULHA (°C)	TEMPERATURA JUSANTE DA VALVULA AGULHA (°C)	FORMAÇÃO DE HIDRATO
29.419,95	2.775,28	50	-19,43	SIM
19.613,29	2.736,06		-10,83	SIM
10.787,32	2.657,60		10,96	SIM

Tabela 7. Resultados obtidos de formação de hidrato para o poço PRN-001 em condições normais de operação.

PRESSÃO A MONTANTE DA VALVULA AGULHA (Kpa)	PRESSÃO A JUSANTE DA VALVULA AGULHA (Kpa)	TEMPERATURA A MONTANTE DA VALVULA AGULHA (°C)	TEMPERATURA JUSANTE DA VALVULA AGULHA (°C)	FORMAÇÃO DE HIDRATO
9.208,44	2.651,72	29,3	-0,035	SIM
7.247,11	2.651,72	29,5	6,21	NÃO
5.413,27	2.651,72	29,5	14,47	NÃO
5.021,00	2.651,72	29,5	16,41	NÃO
4.511,06	2.648,76	29,6	19,11	NÃO

Para avaliar a formação de hidratos realizou-se inicialmente uma simulação em condições de despressurização da tubulação. Esta simulação consiste em fechar a válvula a *montante* (sentido na saída da árvore de natal) da árvore de natal, ou seja, da válvula agulha, e analisar a sua pressão máxima (29.419,95 Kpa). Para esta condição de pressão e temperatura (Tabela 6), o simulador Hysys mostra que deverá haver formação de hidrato na tubulação do gás natural. À medida que a válvula vai sendo aberta, a pressão diminui a montante da mesma, assim, novas condições termodinâmicas são simuladas, e

verificado se as condições termodinâmicas, são propícias a formação de hidratos. No ponto de partida pode-se verificar que, apesar do decréscimo da Pressão (Tabela 6) de 29.419,95 Kpa para 10.787,32 Kpa, ainda sim, haverá condições favoráveis para formação de hidratos.

Somente com a despressurização da tubulação, poderá ser simulado em condições de operação (Tabela 7), mas ainda pode-se detectar que em pressões que margeiam 9.208,44 Kpa, há possibilidade de formação de hidratos. Somente com pressões se aproximando de 7.247,11 Kpa, o simulador informa que a tubulação estará livre do risco para formação de hidratos.

Com base nestes dados a operação pode-se fazer uma análise para evitar a formação de hidrato na linha. Nas condições normais de operação do poço PRN-001 (Tabela 7), para evitar a formação de hidrato é recomendável obter as pressões a montante da válvula agulha em torno de 7.247,11 Kpa. Contudo, caso haja necessidade de trabalhar com pressões mais elevadas, para que o gás natural chegue mais rápido a estação coletora, pode-se propor a injeção do inibidor de hidrato a jusante da válvula durante o procedimento de despressurização.

Para comparação e complemento dos resultados, foi utilizado também o software Hydrate Plus. Com base nos dados de entrada, o software, fornece um gráfico, Pressão versus Temperatura (Figura 10), mostrando as regiões propícias a formação de Hidratos, além das informações para injeção de inibidor na linha (Tabela 8).

Com base nos dados de entrada, o Hydrate Plus nos fornece um gráfico, possibilitando uma visão mais clara para as faixas de formação de Hidratos. Simulando com os dois softwares, e inserindo as informações da composição do gás natural (Tabela 2), caracterização do óleo (Tabela 3) e dados do processo (Tabela 4), o Hysys, informa que a partir de 29,3 °C há formação de hidratos, enquanto o Hydrate Plus simula que poderá haver essa formação aos 36°C. A diferença dos valores está próxima à margem de erro, mas estão dentro da faixa normal para formação de hidratos.

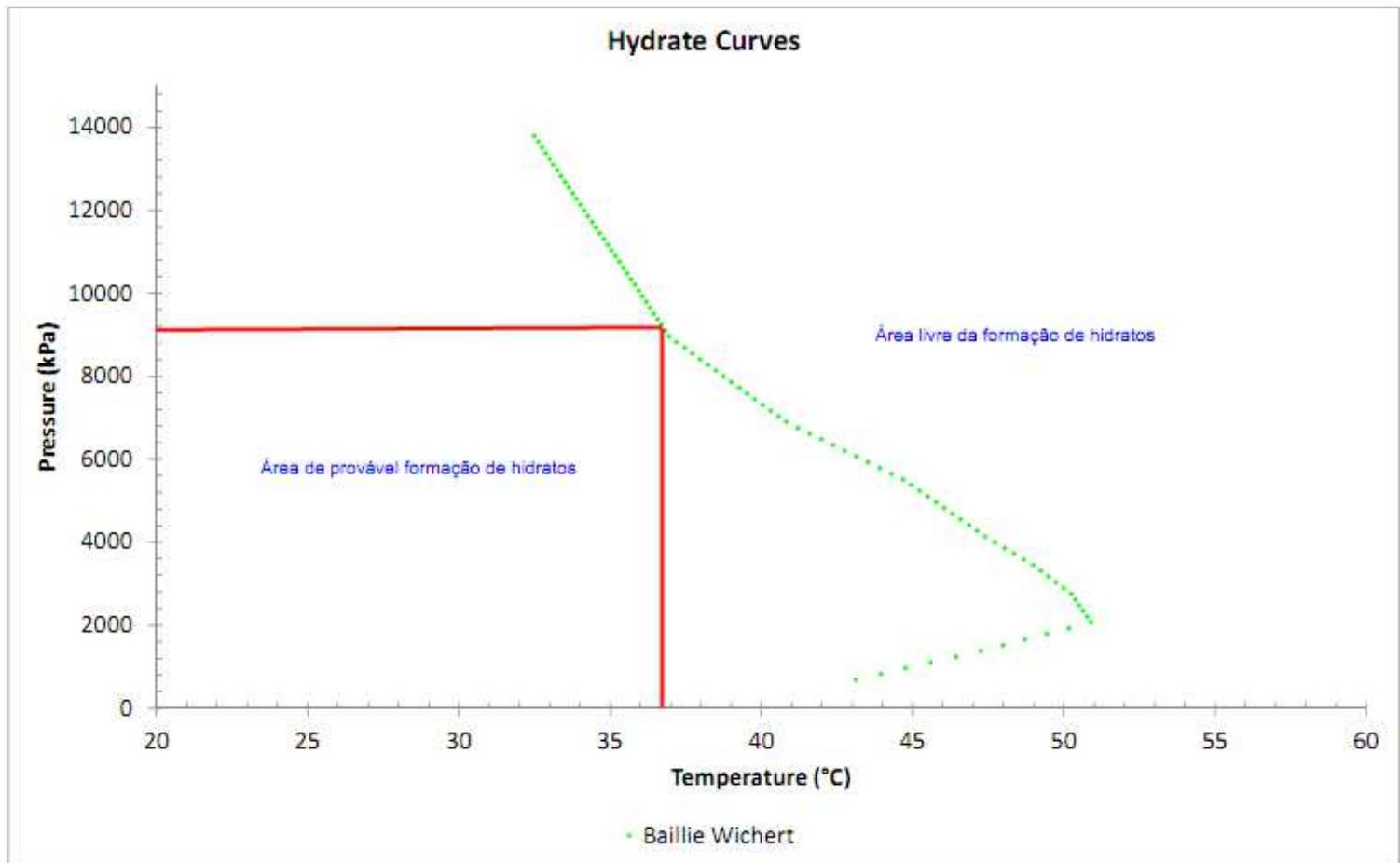


Figura 10. Gráfico da formação de Hidratos.

#### 4.2 – Cálculos para Injeção de Inibidor

O inibidor proposto para ser utilizado nesta linha será o Metanol. A escolha deste inibidor se deu pelo fato do Metanol apresentar alta eficiência, e baixo custo, além de ter grande disponibilidade no mercado. Deve-se levar em consideração que o Metanol tem pouca viscosidade e não é corrosivo. Apesar da forte tensão de vapor do Metanol gerar perdas significativas na fase gasosa, este produto é barato e não há necessidade de ser recuperado. Estes fatores foram determinantes para o seu uso.

Conforme resultados obtidos através do simulador Hysys, o inibidor deverá ser injetado a jusante da válvula agulha durante o procedimento de despressurização na cabeça do poço (Figura 11).

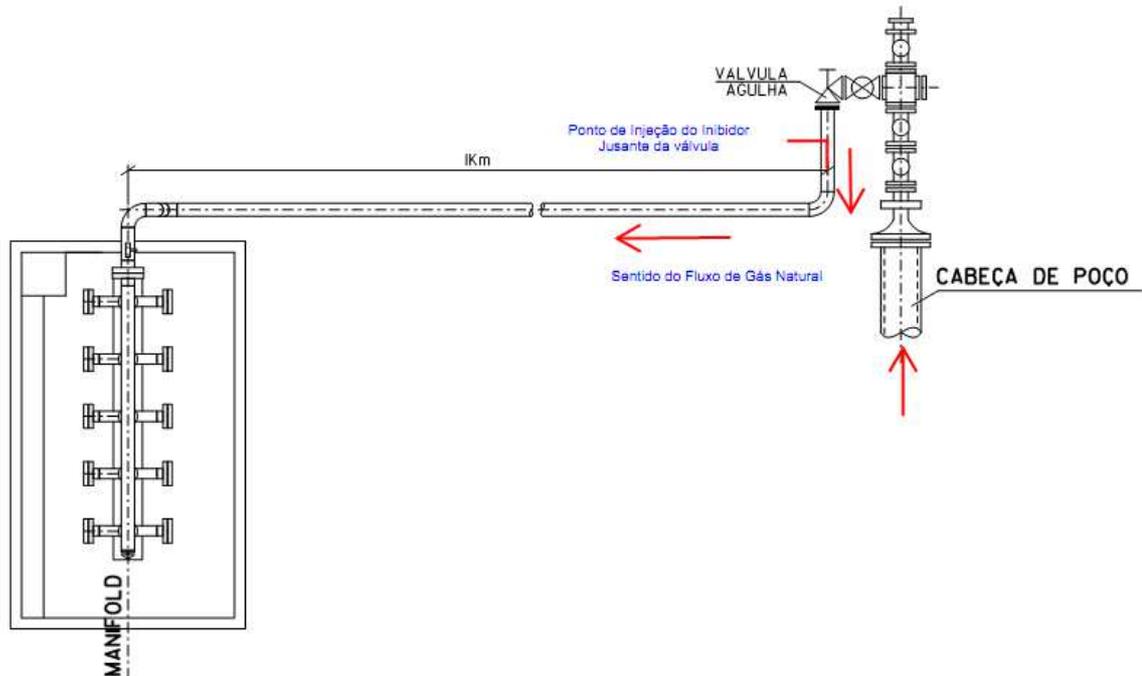


Figura 11. Esquemático da injeção de inibidor na tubulação.

A quantidade de inibidor que deverá ser inserido na linha, foi simulada no Hydrate Plus, a partir da composição do gás o software gerou as informações sobre as condições de formação de hidratos de forma mais geral, e os cálculos para injeção de inibidor. Para esta operação deverá ser injetado 12,579 bbl/dia de metanol (Tabela 8) a jusante da válvula agulha, dessa forma o inibidor segue o fluxo do gás natural no duto diminuindo fugacidade dos componentes da mistura gasosa.

Tabela 8. Tabela informativa de condições e cálculos para injeção de inibidor na tubulação.

Fonte: (Extraído do Hydrate Plus – Flow Phase)

<b>Composição</b>		
C1	%	80,50
C2	%	7,41
C3	%	5,66
nC4	%	20,6
iC4	%	0,75
CO2	%	0,52
N2	%	1,74
H2S	%	
Outros	%	
Densidade	°API	56,10
<b>Condições para formação de Hidratos</b>		
Temperatura de Formação Tipo Baillie-Wichert	°C	36,71
Pressão	kPa	9208
<b>Cálculos para injeção de Inibidor</b>		
Temperatura Formação de Hidratos	°C	36,71
Pressão	kPa	9208
Tipo de Inibidor		Metanol
Temperatura da entrada do gás de admissão	°C	50,00
Temperatura da saída do gás	°C	30,00
Vazão do gás	MMSCFD	4,075
Margem de Segurança	°C	5,00
Taxa de entrada de água	bbl/dia	11,00
Vazão de condensado	bbl/dia	31,00
Redução da temperatura de formação de hidratos	°C	11,00
Entrada de gás contendo água	lbs/MMSCF	85,15
Saída de gás contendo água	lbs/MMSCF	31,86
Água Liberada	lbs/MMSCF	53,29
Vazão Total de Água	lbs/h	169,53
Inibidor de vapor	lbs/MM	61,437
Fração molar do Inibidor na água líquida	%	25,036
Fração molar do Inibidor no Condensado	%	0,169
Taxa Total de Inibidor (Água)	%	51,70
Taxa Total de Inibidor (Condensado)	%	39,00
Taxa Total de Inibidor (Gás)	%	9,30
<b>Inibidor Requerido</b>	<b>bbl/dia</b>	<b>12,579</b>

## **5. CONCLUSÕES**

Evitar a formação de hidratos nas tubulações de escoamento do gás natural é um dos grandes desafios para o desenvolvimento das atividades de exploração e produção do gás natural. Em função desses compostos se tornarem mais estáveis em condições termodinâmicas de alta pressão e baixas temperaturas, para este trabalho fez-se um estudo de uma situação real de escoamento de gás natural, analisando a termodinâmica de equilíbrio para formação de hidratos e ao cálculo da quantidade de inibidor.

Para os dois softwares utilizados, houve uma boa concordância dos resultados, os dados experimentais mostraram valores que se enquadram com o existente na literatura.

Os resultados obtidos indicam que havendo a necessidade de pressurização do poço em função de qualquer intervenção feita no mesmo, de acordo com os dados simulados, terá que ser utilizado inibidor no momento de depressurização, até as condições normais de operação. Ou se a operação, desta linha requerer pressões mais altas, a injeção de inibidor deverá ser continua.

## 6. RECOMENDAÇÕES

A preocupação com as condições de operação e produção, desde a extração até o recebimento e distribuição do gás natural, é uma prática nas empresas que trabalham com exploração e produção de petróleo e gás natural. Para que o produto chegue às refinarias e posteriormente ao mercado consumidor, muitos são os processos. Para o gás natural, as altas pressões que os gasodutos são submetidos implicam em formação de hidratos uma vez que o gás natural escoado associado à água que é extraída do reservatório.

O auxílio dos softwares de simulação, dá um grande apoio à indústria, pois sistematiza e fornece respostas rápidas para ações que devem ser tomadas, fornecendo também precisão dessas respostas.

Recomenda-se aos engenheiros e profissionais da área de *E&P* (Exploração e Produção de petróleo), a utilização desses softwares, como fortes auxiliares para as decisões que devem ser tomadas.

Para o estudo acadêmico, a oportunidade de manusear softwares de simulação para aprendizagem prática e utilizações em trabalhos científicos proporciona ao aluno uma visão mais diferenciada do processo, além de possibilitar o conhecimento de práticas adotadas pelo mercado.

## REFERÊNCIAS

ANP-Anuário Estatísticos 2013. Disponível em <http://www.anp.gov.br/?pg=66833>. Acessado em 28/10/2014.

BAPTISTA, J.M.M. Rossi, L. F. S. Morales, R.E.M. **FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE GÁS NATURAL**, XVI Congresso Brasileiro de ENGENHARIA QUÍMICA. Santos-SP. 2006.

BAPTISTA, J.M.M., **ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM ATIVIDADES DE PERFURAÇÃO DE CAMPOS PETROLÍFEROS**, Monografia do Projeto Final de Curso, UTFPR, Campos Curitiba, Brasil, 2007.

CARROL, J. **NATURAL GAS HYDRATES – A Guide for Engineers**. Elsevier 2009. UK.

CLENNELL. Michel B. **HIDRATO DE GÁS SUBMARINO: NATUREZA, OCORRÊNCIA E PERSPECTIVA PARA EXPLORAÇÃO NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA**. Revista Brasileira de Geofísica, Vol. 18(3), 2000.

FILHO, J. H.B.A. FAÇANHA, F. MATA, L.D. **A UTILIZAÇÃO DO MONOETILENOGLICOL COMO AGENTE INIBIDOR DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS APLICADOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**. Cadernos de Graduação- Ciências Exatas e Tecnologia. Ed. Universitária Tiradentes. P145-154. Aracaju 2014.

Hidratos. **FORMAÇÃO DE HIDRATOS**. Disponível em: <<http://www.mms.gov/tarprojectcategories/hydrates.htm>>. Acesso em: 13 set. 2014.

Hydrate Plus. **Flow Phase Engineering Software**. Disponível em: <<http://www.flowphase.com/products/hydrateplus.html>>. Acesso em: 22 set. 2014.

ROSA, Adalberto J. CARVALHO, Renato S. XAVIER, José A.D. **ENGENHARIA DE RESERVETÓRIO**. Rio de Janeiro. Interciencia. Petrobras, 2006.

ROSSI, L. S. F. **FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM SISTEMAS DE GÁS NATURAL**. Dissertação de Mestrado, FEM/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1990.

SOUZA, Leôncio de A. **NOÇÕES DE PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DE PETRÓLEO**. Apostila Petrobras.