

## ANÁLISE TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM ATIVIDADES DE PERFURAÇÃO

### João Marcelo Mussi Baptista

LACIT/DAMEC/UTFPR – Univers. Tecnol. Federal do Paraná. Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901  
joaommussi@yahoo.com.br

### Luciano Fernando dos Santos Rossi

LACIT/DAMEC/UTFPR – Univers. Tecnol. Federal do Paraná. Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901  
lfrossi@cefetpr.br

### Rigoberto E. M. Morales

LACIT/DAMEC/UTFPR – Univers. Tecnol. Federal do Paraná. Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901  
rmorales@cefetpr.br

*Resumo: O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma análise da formação de hidratos em atividades de perfuração. Essa análise contempla um levantamento das condições de estado para a formação de hidratos gasosos, sob a ação de inibidores (sais e álcoois, separadamente). Para descrever a não-idealidade da fase líquida na presença de eletrólitos fez-se o cálculo da atividade da água através da metodologia dos coeficientes de atividade de Debye-Hückel, conforme Sander et al (1986), e na presença de álcoois a atividade foi calculada pelo método UNIQUAC, conforme Abrams e Prausnitz (1975). Para a descrição da fase de hidrato utilizou-se a abordagem termodinâmica estatística de van der Waals e Platteuw (1959), e o cálculo das fugacidades da fase gasosa foi realizado através da Equação de Peng-Robinson (1976). São apresentados alguns resultados para inibidores salinos, individualmente ou combinados, para metanol e para etilenoglicol.*

*Palavras chave: Hidratos, inibidores, atividade da água.*

### 1. Introdução

Hidratos gasosos são estruturas sólidas que podem se formar quando há água na presença de gases de baixo peso molecular e/ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura. De maneira geral as pressões para estabilizar essas estruturas aumentam de forma exponencial em relação ao aumento da temperatura, de modo que baixas temperaturas e elevadas pressões favorecem essa formação. Sob condições de elevada pressão pode haver formação de hidratos em temperaturas ao redor de até 310 K.

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.

Dependendo de alguns parâmetros dessa molécula englobada, principalmente do tamanho, o retículo cristalino pode conformar-se em uma de três estruturas possíveis, chamadas de estruturas I, II e H. Essas estruturas são formadas por dois tipos de cavidades, denominadas cavidades grandes e cavidades pequenas.

Uma mistura gasosa que contenha elementos de menor tamanho molecular (metano, por exemplo), favorece a formação da estrutura I. Já as misturas que contêm gases de maior tamanho, propiciam a formação da estrutura II. A estrutura H é uma descoberta mais recente, mas estabiliza-se com a oclusão de moléculas de hidrocarbonetos de maior comprimento.

O primeiro estudo sobre formação de hidratos foi realizado por Davy (1881). Nesse trabalho foi observada e reportada a formação de um composto amarelado, semelhante ao gelo, ao se colocar água em contato com gás cloro a uma temperatura em torno de 0°C. Esse trabalho foi seguido por vários outros, nos quais se aprofundou o estudo sobre os hidratos de cloro e de outros gases. Anos depois, Villard (1888) publicou o primeiro estudo sobre a formação de hidratos de hidrocarbonetos. Após esse trabalho surgiram diversos estudos analisando a formação de hidratos na presença de diferentes hidrocarbonetos, puros ou misturados.

Todos esses estudos apresentavam um caráter puramente acadêmico. O primeiro trabalho visando uma aplicação industrial do estudo sobre hidratos foi realizado por Hammersmidt (1934). Esse trabalho apresentou um estudo sobre o entupimento de tubulações de gás durante os meses de inverno, demonstrando que esse problema não era causado pela formação de gelo, como se pensava, mas sim pela formação de hidratos. Esse trabalho motivou vários outros autores a estudarem técnicas de predição e prevenção da formação de hidratos.

Atualmente, vislumbra-se diversas aplicações práticas para a formação de hidratos, dentre elas a dessalinização de água do mar e a estocagem de gás. Um estudo que têm motivado a indústria de gás natural nos últimos anos é o que diz

respeito aos depósitos naturais de gás sob a forma de hidratos. De acordo com Rose & Pfankuch (1982), qualquer bacia sedimentar sob uma lamina d'água maior que 180m têm potencial para formar esses compostos. Estima-se que o volume total de gás sob forma de hidratos é da ordem de  $10^{15}$  a  $10^{18}$  metros cúbicos.

Em atividades de perfuração, diferentemente das aplicações anteriores, os estudos são direcionados para a prevenção da formação de hidratos. Essa formação pode causar diversos inconvenientes, tais como, obstrução de peças móveis, aumento de perda de carga e até mesmo a obstrução completa de tubulações. De acordo com Villas Boas (1987), a formação de hidratos em fluidos de perfuração pode resultar em prisão da coluna e obstrução das gavetas da válvula de controle das perigosas erupções gasosas (blowout), fechamento do anular, e/ou entupimento das linhas de ataque e alívio.

Esse problema se torna ainda mais crítico à medida em que se trabalha sob maiores lâminas d'água, pois, como já mencionado, elevadas pressões e baixas temperaturas favorecem a formação de hidratos. Uma alternativa para permitir atividades de perfuração em tais condições é a utilização de inibidores, tais como sais e álcoois, pois esses elementos ao se solubilizarem, diminuem a quantidade de água livre no sistema, dificultando assim a formação de hidratos.

Logo, o conhecimento das condições de temperatura e de pressão para a formação de hidratos sob a adição de inibidores, sais e álcoois, torna-se de fundamental importância para a viabilização e otimização de atividades de perfuração.

## 2. Formulação Matemática

Para se analisar as condições de formação de hidratos, em sistemas envolvendo misturas gasosas, do ponto de vista termodinâmico, esse sistema a ser analisado pode ser observado como composto por 3 fases:

1. Fase  $\alpha$ : que é a fase onde está contida a água "livre" do sistema, juntamente com os inibidores da formação de hidratos. A fase  $\alpha$  pode encontrar-se em qualquer estado de agregação (sólido, líquido ou gasoso), porém neste trabalho a análise será feita para o caso em que essa fase é líquida.

2. Fase H: esta fase representa o retículo cristalino formado pelas moléculas de água.

3. Fase gasosa (G): nesta fase encontram-se as substâncias com possibilidades de serem ocluídas no retículo cristalino. No caso analisado, essa fase é formada pelas moléculas constituintes da mistura gasosa (p. ex. metano).

### 2.1 Fase de Hidrato

Para se obter as condições de estado para a formação de hidratos, parte-se inicialmente da igualdade dos potenciais químicos da água na fase  $\alpha$  e na fase H (Eq.(1)). Essa equação aponta que enquanto o potencial químico da água na fase  $\alpha$  for maior do que o potencial químico da água na fase H, haverá a formação do retículo cristalino dos hidratos.

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

porém, o potencial químico da água na fase  $\alpha$  pode ser escrito da seguinte forma, introduzindo a atividade da água:

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

já a expressão para o potencial químico da água na fase H é proveniente da termodinâmica estatística (van der Waals e Platteeuw, 1959), onde  $Y_{ki}$  representa a probabilidade de uma molécula  $i$  vir a ser ocluída numa cavidade do tipo  $k$ , e é escrita como:

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

Aplicando-se a equação de Gibbs-Duhem, da termodinâmica clássica, para se expressar a diferença de potenciais químicos entre as fases H e  $\beta$ , pode-se escrever a igualdade de potenciais químicos, Eq. (3), da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\mu_0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \left( \frac{\Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0)}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_0}{RT} dP = \ln(a_w) - \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (4)$$

onde  $\Delta\mu_0$ ,  $\Delta H_0$ ,  $\Delta V_0$  são respectivamente os valores das diferenças de potenciais químicos, entalpias molares e volumes molares entre a água no retículo cristalino "vazio" e em um estado de agregação puro (que pode ser líquida ou

sólida).  $a_w$  é a atividade da água,  $v_i$  é o número de cavidades do tipo  $i$  por molécula de água no retículo cristalino,  $R$  é a constante universal dos gases,  $Y_{ki}$  é a probabilidade de um elemento  $i$  vir a ser ocluído em uma cavidade  $k$  e  $\bar{T}$  é uma média entre a temperatura  $T$  e a temperatura do ponto crítico da água,  $T_0$ .

A Eq. (4) é implícita na pressão, o que exige um processo iterativo de cálculo. Para cada valor de temperatura pode-se encontrar um valor de equilíbrio para a pressão. Esse par de temperatura e pressão seriam as condições de estado para a formação de hidratos, para uma determinada mistura gasosa com uma determinada concentração. Para a resolução da Eq (4) utilizou-se o método numérico da secante, conforme Rossi (1990).

## 2.2 Cálculo das Probabilidades de Oclusão dos Elementos da Fase Gasosa

O cálculo das probabilidades de oclusão dos elementos da fase gasosa depende de dois parâmetros é função das fugacidades dos componentes da mistura gasosa, e de um outro parâmetro que são as constantes adsorptivas de Langmuir dos elementos que compõem a mistura gasosa (conforme Munck et al., 1988).

### 2.2.1 Cálculo das Fugacidades

Para o cálculo das fugacidades, fez-se uso da relação P-V-T de Peng-Robinson. Essa relação, escrita como uma equação cúbica no fator de compressibilidade,  $Z$ , apresenta-se da seguinte forma (Peng e Robinson, 1976):

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5)$$

onde:

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (6)$$

Desta forma, após a resolução da equação cúbica em  $Z$ , as fugacidades dos elementos da mistura gasosa podem ser calculadas da seguinte forma:

$$\hat{f}_i = y_i P \exp \left( -\ln(Z - B) + (Z - 1) B'_i - \frac{A}{2^{1,5} B} (A'_i - B'_i) \ln \left( \frac{Z + (2^{0,5} + 1) B}{Z - (2^{0,5} - 1) B} \right) \right) \quad (7)$$

### 2.2.2 Cálculo das Constantes de Langmuir

Para o cálculo das constantes adsorptivas de Langmuir utiliza-se a expressão proposta por Munck *et al.* (1988):

$$C_{ki} = \left( \frac{A_{ki}}{T} \right) \exp \left( \frac{B_{ki}}{T} \right) \quad (8)$$

Onde  $A_{ki}$  e  $B_{ki}$  são parâmetros ajustados para cada componente gasoso, em função da estrutura formada (I, II ou H) e do tamanho da cavidade ocupada (pequena ou grande).

Assim, com as fugacidades e as constantes adsorptivas de Langmuir calculadas, pode-se obter os valores das probabilidades de oclusão dos elementos gasosos para quaisquer condições de temperatura e pressão, através da seguinte equação:

$$Y_{ml} = \frac{C_{ml} f_l}{1 + \sum_j C_{mj} f_j} \quad (9)$$

## 2.3 Cálculo da Atividade da Água

Para o cálculo da atividade da água deve-se considerar duas situações distintas: sem a adição de inibidores de formação de hidratos, e com a adição de inibidores de formação de hidratos.

Sem a adição de inibidores, assumindo que no sistema não há qualquer componente solúvel, a fase  $\alpha$  pode ser considerada como composta somente de água. Assim, a atividade assume um valor unitário.

Com a adição de inibidores, a água forma uma mistura com o inibidor, o que exige uma metodologia apropriada para o cálculo de sua atividade.

A atividade da água pode ser escrita, agora, com a introdução do coeficiente de atividade, como:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (10)$$

Onde  $x_i$  é a fração molar de água na mistura líquida e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade da água nessa mistura. O cálculo do coeficiente de atividade da água depende da natureza do inibidor adicionado à fase líquida, sal ou álcool. As respectivas metodologias de cálculo serão descritas a seguir.

### 2.3.1 Cálculo da Atividade da Água na Presença de Sais

Para o cálculo do valor do coeficiente de atividade da água na presença de sais, utilizou-se o modelo de Debye-Hückel, conforme *Sander et al (1986)*. Essa modelagem mostra-se apropriada para analisar a contribuição da adição de sais para a não-idealidade da fase líquida, pois leva em consideração as interações de longa distância entre os íons devido às forças eletrostáticas.

De acordo com o modelo de Debye-Hückel, o coeficiente de atividade da água pode ser escrito da seguinte forma:

$$\ln \gamma_w^{DH} = M_w \frac{2A}{b^3} \left( 1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I}) \right) \quad (11)$$

onde  $M_w$  é a massa molecular da água,  $I$  é a força iônica expressa pela Eq. (12),  $b$  é um parâmetro ajustável (neste trabalho assumiu-se um valor de  $1,5 \text{ [kg/mol]}^{1/2}$ ), e  $A$  é um parâmetro dependente da temperatura, da densidade e da constante dielétrica do solvente, conforme eq. (13).

A força iônica é dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (12)$$

onde  $m_i$  é a molalidade do íon  $i$  e  $z_i$  sua carga elétrica.

O parâmetro  $A$  pode ser escrito da seguinte forma (conforme Prausnitz (1986)):

$$A = \left( \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} (2d_s)^{1/2} \quad (13)$$

onde  $e$  é a carga de 1 elétron ( $e=1,60218E-19$  C),  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $\epsilon_r$  é a constante dielétrica (nesse caso, da água),  $R$  é a constante universal dos gases,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $d_s$  é a densidade do solvente.

### 2.3.2 Cálculo da Atividade da Água na Presença de Álcoois

Para o cálculo do valor do coeficiente de atividade da água na presença de álcoois, utilizou-se o modelo UNIQUAC, originalmente desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975). O modelo UNIQUAC visa obter uma interpretação mais precisa para misturas líquidas contendo moléculas de diferentes formas e tamanhos.

Nesse modelo analisa-se a fase líquida como um sistema reticulado tridimensional constituído por sítios igualmente espaçados e estando cada molécula na fase líquida dividida em segmentos de tal forma que cada um ocupe uma célula (que representa o volume imediatamente vizinho de um sítio).

Dessa forma, uma molécula de um componente  $i$  é dividida em vários segmentos de mesmo tamanho, porém suas áreas de contato externas podem diferir entre si. O número de segmentos por molécula é denotado por  $r_i$ , e o parâmetro representativo da área superficial externa da molécula é denotado por  $q_i$ .

O coeficiente de atividade da água, para efeito de cálculo, é decomposto em duas parcelas. A primeira parcela é a contribuição dos tamanhos moleculares (parcela combinatorial), e a segunda é devido às interações energéticas entre as moléculas (parcela residual).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (14)$$

A parcela combinatorial é calculada da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left( \frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{1}{2} Z q_i \left[ \ln \left( \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (15)$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica,  $\theta_i$  é a fração de área e  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ . As frações de área e de volume são calculadas de acordo com:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_i^n x_i q_i} \quad \text{e} \quad \phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_i^n x_i r_i} \quad (16)$$

A parcela residual é calculada da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_k \theta_k \psi_{ki} \right) - \sum_l \frac{\theta_l \psi_{il}}{\sum_k \theta_k \psi_{kl}} \right] \quad (17)$$

onde :

$$\psi_{ki} = \exp \left( -\frac{a_{ki}}{T} \right) \quad (18)$$

Os parâmetros  $a_{ki}$ , são obtidos através da literatura (Abrams e Prausnitz, 1975).

### 3. Resultados

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para a formação de hidratos a partir do gás metano. Foi feita uma análise da influência da adição de inibidores de formação de hidratos. Foi feito para tanto um levantamento das curvas P x T com variadas quantidades de sais e álcoois. Os inibidores estudados foram: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH) e etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). Primeiramente, são apresentadas as Figs. 1 e 5, juntamente com dados experimentais, com o intuito de validar a modelagem aplicada. Em seguida, na Figura 6, faz-se um comparativo entre a eficácia de todos os inibidores estudados.

A Fig. 1 apresenta as condições de estado para a formação de hidratos em um sistema contendo gás metano, água e cloreto de sódio. Os dados experimentais foram obtidos de De Roo *et al* (1983).

As Figs. 2 e 3 apresentam resultados obtidos para esse mesmo sistema, porém acrescido de cloreto de potássio e cloreto de cálcio, respectivamente. Para esses dois casos, os dados experimentais foram obtidos de Dholabhai *et al*. (1991).

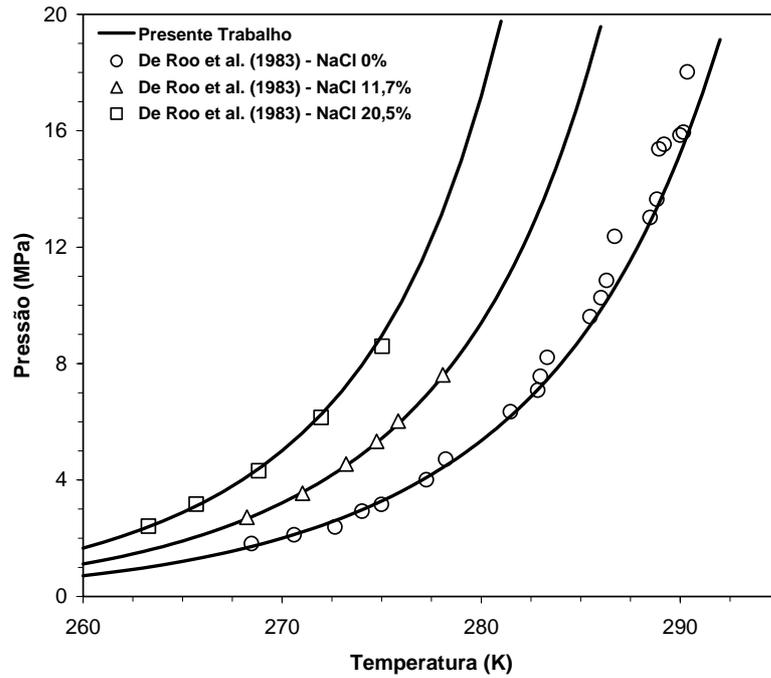


Figura 1 - Gás Metano - Inibidor: NaCl

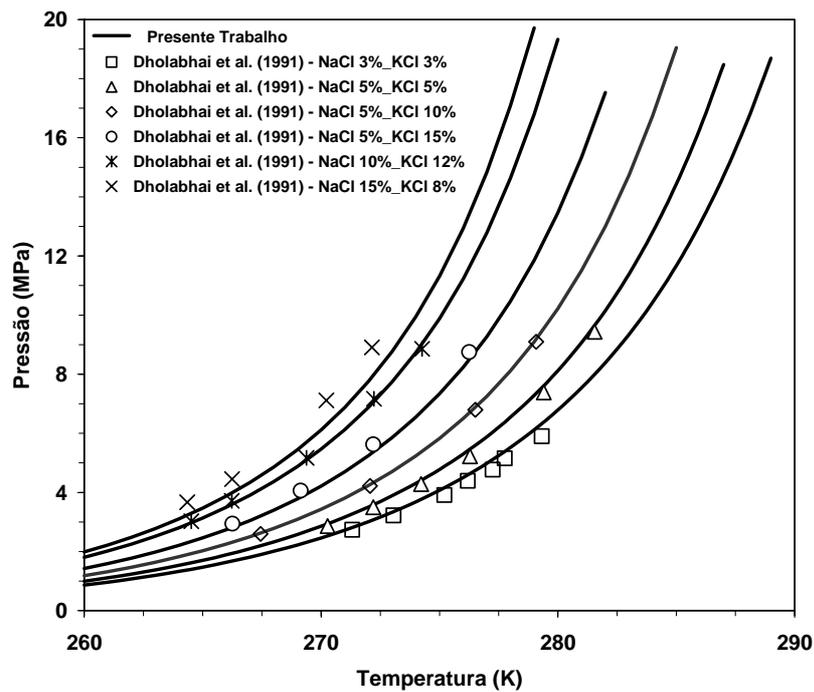


Figura 2 - Gás Metano - Inibidores: NaCl, KCl

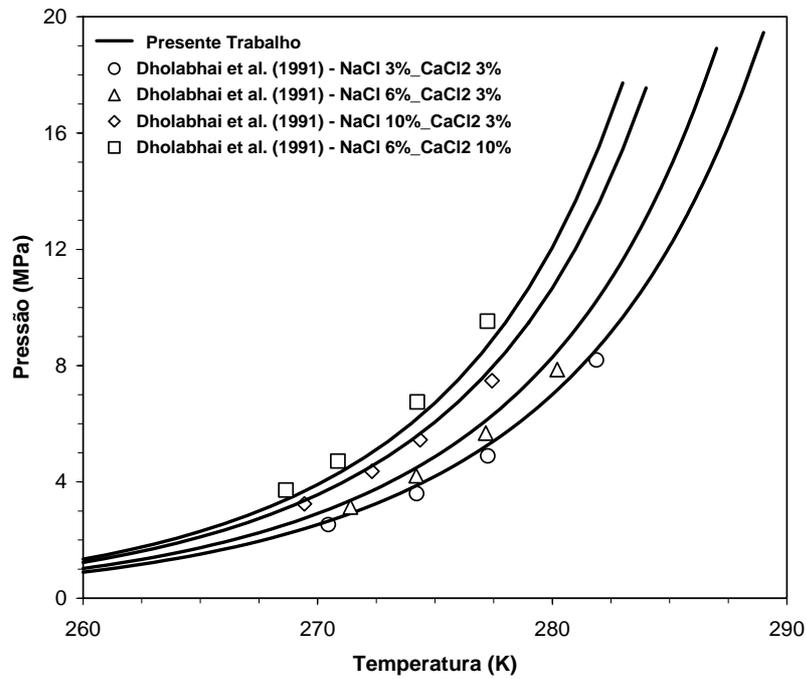


Figura 3 - Gás Metano - Inibidores: NaCl, CaCl<sub>2</sub>

Pode-se notar pelas três figuras apresentadas que a modelagem da não-idealidade da água na presença de sais pelo modelo de Debye-Hückel apresentou uma boa concordância com os resultados experimentais.

Em seguida nas Figs. 4 e 5, apresentam-se as curvas de equilíbrio para a formação de hidratos de metano, adicionando-se variadas quantidades de metanol e etilenoglicol, respectivamente. Os dados experimentais foram retirados de Münk *et al.* (1988) e Sira *et al.* (1990), respectivamente.

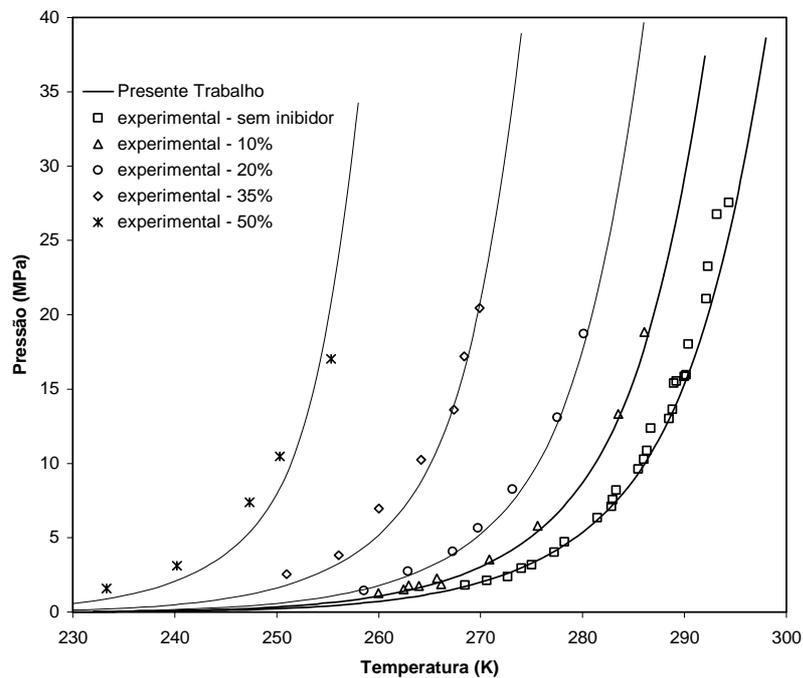


Figura 4 – Gás Metano - Inibidor: metanol

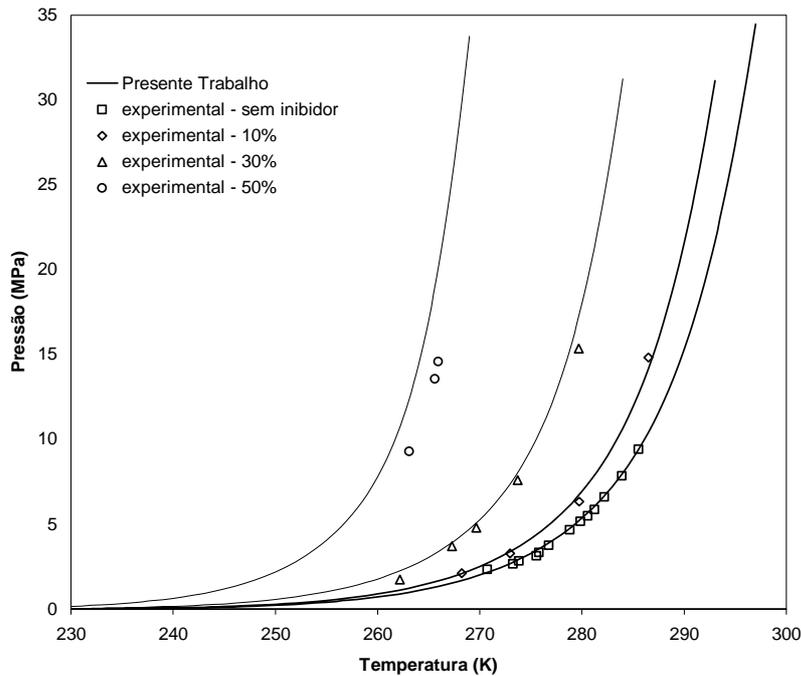


Figura 5 – Gás Metano - Inibidor: etilenoglicol

Analisando-se as Figs. 4 e 5, pode-se, novamente, perceber uma boa concordância entre os resultados simulados e os dados experimentais.

Considerando a boa concordância mostrada entre os resultados simulados e os experimentais, pode-se fazer uma comparação teórica entre as capacidades de inibição de formação de hidratos de todos sais e álcoois analisados. Essa comparação foi feita para uma quantidade de 10% em massa de inibidor, na presença de gás metano, como ilustrado na Fig. 6.

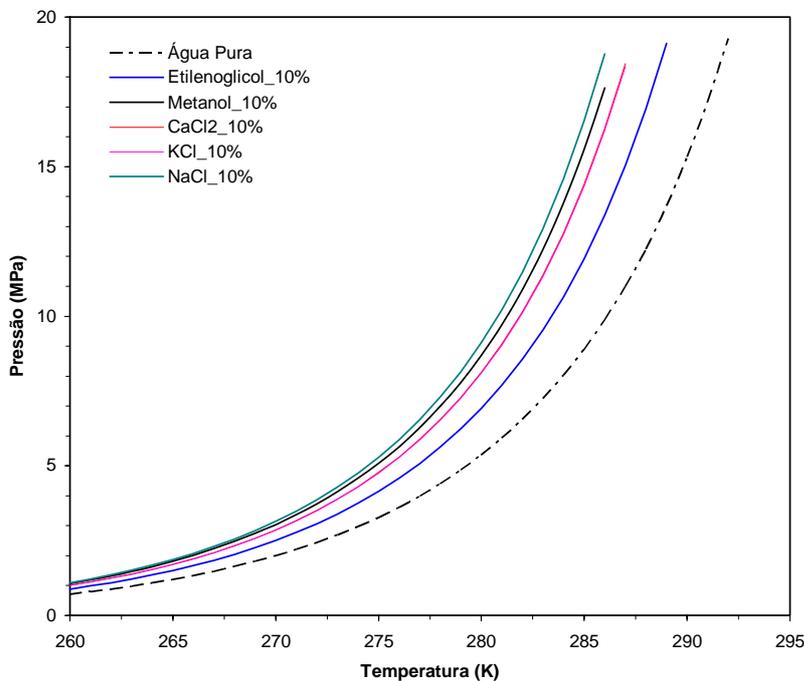


Figura 6 - Comparação entre inibidores

Pode-se notar que o poder de inibição é mais eficiente para o caso de adição de NaCl. Devido à proximidade dos valores obtidos para KCl e CaCl<sub>2</sub>, não foi possível se distinguir com clareza as curvas obtidas para esses dois sais, a pesar de que os resultados numéricos indicam uma sutil diferença.

#### 4. Conclusão

Neste trabalho apresentou-se um método para a predição das condições de equilíbrio de formação de hidratos sob a adição de inibidores salinos, misturados ou não, e para álcoois.

De acordo com os resultados apresentados, nota-se que a descrição da fase hidratos utilizando a abordagem termodinâmica estatística de van der Waals e Platteeuw, combinada com o modelo de Debye-Hückel (para sais) ou com o modelo UNIQUAC para a fase líquida, juntamente com a equação de Peng-Robinson para a fase gasosa, permite obter resultados satisfatórios.

Dentre os inibidores para a formação de hidratos analisados, o NaCl apresentou o melhor poder de inibição, seguido por: metanol, KCl, CaCl<sub>2</sub> e etilenoglicol. Entretanto, deve-se lembrar que em todos os casos analisados a mistura gasosa foi constituída, apenas, por metano. Embora o metano participe na composição de um gás natural típico, numa proporção superior a 85%, em média, existe a necessidade de se investigar a ação dos inibidores, principalmente os salinos, para misturas mais complexas de hidrocarbonetos. Neste trabalho, por dificuldade de obtenção de dados experimentais, para misturas mais complexas de hidrocarbonetos, analisou-se a formação de hidratos e a ação de inibidores, apenas para o metano.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da ANP e FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo e Gás PRH-ANP (PRH 10 – UTFPR) e do TEP / CENPES / PETROBRAS.

#### 6. Referências

- Abrams, D. S. and Prausnitz, J.M., 1975, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems", *AIChE Journal*, Vol. 21, p. 116 – 128.
- Davy, H., 1811, *Trans. R. Soc. London*, Vol. 101, pp. 1-35.
- De Roo, J. L., C. I. Petera, R. N. Lichtenthaler, and G. A. M. Diepen:, 1983, "Occurrence of Methane Hydrate in Saturated and Unsaturated Solutions of Water Independence of Temperature and Pressure," *AIChE J.*, Vol. 29, pp. 651-657.
- Dholabhai, P. D., P. Englezos, N. Kalogerakis, and P. R. Bishnoi, 1991, "Equilibrium Conditions for Methane Hydrate Formation in Aqueous Electrolyte Solutions," *Can. J. Chem. Eng.*, Vol. 69, pp. 800-805.
- Hammerschmidt, E. G., 1934, "Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines". *Ind. Eng. Chem.*, Unites States, Vol. 8, pp. 851-855.
- Munck, J., Skjold – Jorgensen, S. and Rasmussen, P., 1988, "Computations of the formation of gas hydrates," *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, Vol. 43, pp. 2661-2672.
- Peng, D. Y. and Robinson, D. B., 1976, "A new two-constant equation of state", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, United States, Vol. 15, pp. 59-64.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G., 1999, "Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria", 3<sup>rd</sup> ed. New Jersey, Prentice-Hall.
- Rose, W. & Pfankuch, H., 1982, Society of Petroleum Engineers, SPE Paper 11106.
- Rossi, L. F. S., 1990, "Formação de Hidratos em Sistemas de Gás Natural", Dissertação de mestrado, DEP/FEM/UNICAMP.
- Sander, B.; Fredenslund, A. and Rasmussen, P., 1986, "Calculation of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation", *Chem. Eng. Sci.*, Great Britain, Vol. 41, pp. 1171-1183.
- Sira, J. H., Patil, S. L., 1990, "Study of Hydrates Dissociation by methanol and glicol injection", SPE Paper 20770.
- Van der Waals, J. H. and Platteeuw, J.C., 1959, "Clathrate solutions", *Adv. Chem. Phys.*, Netherlands, Vol. 2, pp. 1-57.
- Villard, P., 1888, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, Vol. 106, pp. 1602-3
- Villas Boas, M. B., 1987, "Formação de Hidratos em Fluidos de Perfuração: Prevenção e Controle", Mesa Redonda de Fluidos de Perfuração - CENPES – PETROBRÁS, Brasil, pp. 59-70.

#### 7. Direitos autorais

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo impresso nesse trabalho.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDRATES FORMATION IN DRILLING ACTIVITIES

### **João Marcelo Mussi Baptista**

LACIT/DAMEC/UTFPR – Federal Technological University of Paraná – UTFPR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901  
joaommussi@yahoo.com.br

### **Luciano Fernando dos Santos Rossi**

LACIT/DAMEC/UTFPR – Federal Technological University of Paraná – UTFPR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901  
lfrossi@cefetpr.br

### **Rigoberto E. M. Morales**

LACIT/DAMEC/UTFPR – Federal Technological University of Paraná – UTFPR, Av. Sete de Setembro 3165, Curitiba-PR, 80230-901  
rmorales@cefetpr.br

**Abstract:** The present work has for objective to present an analysis of hydrates formation in drilling activities. This analysis presents a study of the state conditions for gas hydrates formation in inhibitors containing systems (salts and alcohols, separately). To describe the nonidealities of liquid phase in electrolytic solutions, the activity coefficient model of Debye-Hückel is used, as [4], and to describe the influence of alcohols in the activity of water, the UNQUAC model is used, as Parrish and Prausnitz. The hydrate phase is described by thermodynamic statistic model of van der Waals and Platteeuw, and the gaseous phase fugacities are modeled by the Peng-Robinson Equation of State. Some results are presented for saline inhibitors, and for methanol and ethyleneglycol.

**Keywords:** Hydrates, inhibitors, water activity.