

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Análise Cinética e Termodinâmica da Formação de Hidrato de THF

AUTORES:

Ingrid Azevedo de Oliveira

Frederico Wanderley Tavares

Amaro Gomes Barreto Jr.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

Análise Cinética e Termodinâmica da Formação de Hidrato de THF

Abstract

Natural gas (or volatile organic compounds) hydrates are crystalline solids resulting from the caging of these molecules in cavities formed by water molecules due to hydrophobic interactions. The process of hydrates formation occurs under conditions of low temperatures and high pressures. Conditions are usually found in the oil and gas transportation and processing pipelines.

The formation of these crystal structures on production lines may result in plugging. Especially during inherent production stoppages, the knowledge of hydrate formation is relevant for the oil and gas industry. The literature describes the hydrates formation in three fundamental steps: nucleation, growth, agglomeration/breakage.

In addition to the traditional physical methods such as electric heating, other inhibition processes are applied in industry. Thermodynamic inhibition interferes in the solubility and water activity by addition of chemical species such as ethanol, methanol and MEG shifting the solubility of hydrocarbons in water and changing the water activity. Alternatively, the kinetics inhibition has shown potential application in special cases. Through the use LDHI (Low Dosage Hydrates Inhibitor), compounds that change water-hydrate interface properties, and then the dynamics of hydrate formation. The compounds namely KHI (Kinect Hydrates Inhibitor) delay nucleation and/or reduce growth rate. Antiagglomerants, surfactants of low molecular weight that act in the mechanism of agglomeration.

Known the operational requirements for flow assurance in the oil and gas pipeline, this work has the objective of analyzing the formation of THF hydrate at atmospheric pressure. We study both the thermodynamic formulation and the experimental, real-time monitoring, of crystals formation (either hydrate or ice). Analyses made it possible to evaluate qualitatively the conditions of equilibrium, dynamics and properties of the hydrate formation in liquid phase.

Introdução

Hidratos de gás natural ou compostos orgânicos voláteis são sólidos cristalinos. Formados pelo aprisionamento das moléculas hospédes nas cavidades resultantes de interações hidrofóbicas entre as moléculas de água do meio. A partir dos anos de 1930, quando Hammerschmidt descobriu que hidratos de gás natural eram os responsáveis pelas ocorrências de *plugging* nas linhas de gás natural, diversos estudos experimentais e teóricos tentam avaliar as condições de pressão, temperatura e composição que resultam na formação, dissociação e inibição de hidratos.

O processo de formação de hidrato ocorre em condições de baixas temperaturas e pressões variadas. No caso do tetrahidrofurano (THF), éter cíclico de completa miscibilidade aquosa e que forma hidrato de estrutura sII a uma composição de 19% em peso. Esse hidrato se forma a 4,4°C (277,55 K) a pressão atmosférica. As condições de formação de hidratos de gás natural são usualmente encontradas em dutos de escoamento de óleo e gás produzidos em unidades de extração de petróleo em águas profundas. Por essa razão, entre outras, a compreensão do mecanismo da formação e crescimento desse sólido cristalino vem sendo enfoque de muitos estudos (Devarakonda et al., 1999).

O processo de formação do hidrato é descritos por basicamente três etapas principais. A etapa de nucleação, na qual, após atingir as condições iniciais de pressão e temperatura da região de formação de hidrato, processo de indução causado pela solubilização do gás na fase aquosa as moléculas de água sofrem rearranjo (efeito hidrofóbico) e enclausuram o hospedeiro. Subseqüente, há o surgimento dos primeiros cristais de hidrato no meio. A etapa de crescimento que ocorre pela formação preferencial sobre os cristais já formados e a etapa de aglomeração/quebra de partículas cristalinas já existentes no meio. Vale ressaltar que as etapas descritas ocorrem simultaneamente.

Além dos métodos físicos tradicionais (isolamento e aquecimento elétrico) a inibição termodinâmica passou a ser amplamente estudada e é de grande interesse para a indústria do petróleo. Interferindo na atividade da água e na solubilidade por adição de espécies químicas como etanol, metanol e monoetileno glicol (MEG). O uso dessa estratégia demanda a injeção de inibidores em grandes volumes, o que torna a produção em alguns casos inviável. Alternativamente, temos inibidores de baixa dosagem (*LDHI*). Alterando as cinéticas correspondentes aos mecanismos de nucleação, crescimento e aglomeração, provocando aumento do tempo de indução, i.e., tempo transcorrido desde o instante no qual o sistema alcança a condição de supersaturação (não-equilíbrio) até a detecção da presença de cristais. Uma classe de *LDHI*, são os antiaglomerantes (AAs), surfactantes de baixo peso molecular que atuam no mecanismo de aglomeração permitindo o transporte de hidratos como suspensões (Li *et al.*, 2010).

A modelagem termodinâmica de hidratos de maior aplicação veio com o conhecimento e caracterização das diferentes estruturas de hidratos que permitiu um modelo termodinâmico estatístico desenvolvido por van der Waals e Platteuw em 1959, mas que passou a ter maior aplicação com o avanço computacional e o método iterativo desenvolvido por Parrish e Prausnitz (1972). Abordagens a partir de correlações empíricas, métodos mais antigos utilizados na previsão de formação de hidratos de gás natural, auxiliam a predição da composição das fases. Dentre os mais abordados temos o método de coeficientes de distribuição (*K-values*) desenvolvido por Wilcox *et al.* (1941) e Carson e Katz (1942) e o método de *gas gravity* de Kartz (1945).

Vizando contribuir para o entendimento/monitoramento da formação de hidratos em condições de óleo dominante, pretende-se, nesse trabalho, estudar a formação de hidrato de THF em água a pressão atmosférica. Duas linhas de atuação foram trilhadas: Na linha teórica-computacional foram gerados diagramas de equilíbrio líquido-vapor do sistema THF e água e uma avaliação inicial do envelope de hidrato de THF através do programa de cálculo de flash multifásico (Segtovich, 2014) e da implementação de um modelo de energia livre de Gibbs em excesso (NRTL) para descrição da fase líquida. Na parte experimental, dois sistemas foram estudados: a) água e tetrahidrofurano (THF), b) água, composto orgânico (isooctano), surfactante (rhaminolipd) e THF. O sistema ternário foi acompanhado através da temperatura e do monitoramento por imagem microscópica.

Metodologia

A implementação do cálculo de *flash* multifásico para equilíbrio de hidrato de Segtovich (2014) realiza o cálculo das variáveis no equilíbrio a partir do mínimo da energia de Gibbs, levando em consideração as restrições de fração de fase não negativa. Logo, o trabalho define para um sistema com n_c componentes e F fases, isolado e na ausência de reações químicas as condições necessárias para caracterização do equilíbrio de modo a garantir a solução do mínimo global na energia de Gibbs.

$$T_j = T_{j+1} (j = 1, F - 1); P_j = P_{j+1} (j = 1, F - 1); \mu_{i,j} = \mu_{i,j+1} (i = 1, n_c; j = 1, F - 1) \quad (1)$$

A partir das quais se estabelece um conjunto de equações não lineares, a serem utilizadas no cálculo de *flash*. O algoritmo de cálculo de *flash* gera as quantidades relativas e composições das fases presentes em equilíbrio desde que conhecidos a composição global do sistema e outras duas variáveis

independes (T e P , por exemplo). No trabalho de Segtovich (2014), o cálculo de flash foi realizado em conjunto com a minimização da energia de Gibbs total do sistema.

Além das condições necessárias de equilíbrio termodinâmico o código utiliza as equações algébricas não lineares desenvolvidas por Wilcox *et al.* (1941). O método de K -values (coeficientes de distribuição), Eq. (2), é baseado na descoberta da composição do hidrato a depender da temperatura e da pressão.

$$1 - \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i^j}{K_{i,j}(T, P)} \right] = 0, \text{ sendo } K_{i,j} = \frac{\phi_i^0}{\phi_{i,j}} \quad (2)$$

Na qual, x_i^j é a fração molar do componente formador i na fase fluida j , $K_{i,j}(T, P)$ o coeficiente de distribuição para o componente i entre as fases hidrato e fluida, T a temperatura e P a pressão do sistema. ϕ_i^0 o coeficiente de fugacidade do componente i na fase de referência definida pelo critério de estabilidade e $\phi_{i,j}$ o coeficiente do componente i na fase j que será descrito de acordo com a metodologia de cada fase presente.

Nesse trabalho dois diagramas foram gerados para previsão de condições de equilíbrio do sistema de THF e água. O diagrama T - x do equilíbrio líquido-vapor a partir do *flash* de temperatura de bolha, o qual determina a temperatura de bolha do sistema e as composições das fases a partir de uma pressão constante, $P = 101,3$ kPa, pela variação da composição global de THF do sistema. E o diagrama T - x de formação de hidrato (equilíbrio) foi construído a partir de *flash*'s P - T . A obtenção desses perfis envolveu a utilização de modelos que descrevem os coeficientes de fugacidade ou atividade das fases.

O coeficiente de fugacidade dos componente na fase vapor é modelado segundo o código de Segtovich (2014) a partir da equação de estado volumétrica cúbica genérica, Eq. (3).

$$\ln(\phi_i^v) = \frac{b_i}{B_p} \left(\frac{Pv}{RT} - 1 \right) - \ln \left(\frac{P(v - B_p)}{RT} \right) - \left(\frac{A_p}{RT} \left(\frac{2a_i}{A_p} - \frac{b_i}{B_p} \right) \left(\frac{1}{B(c2 - c1)} \ln \left(\frac{v + c1B_p}{v + c2B_p} \right) \right) \right), c1 \neq c2 \quad (3)$$

Na qual, A_p é o parâmetro atrativo, B_p o parâmetro de co-volume, para uma equação de estado cúbica genérica e v o volume molar. $c1$ e $c2$, são respectivamente o primeiro e o segundo coeficiente característico da equação de estado cúbica para uma substância pura. a_i é o parâmetro atrativo parcial molar, b_i o parâmetro de co-volume parcial molar. A fugacidade de cada componente na fase gasosa foi calculada via equação de estado de Peng Robinson com regras de mistura de van der Waals (vdW1f), aplicando-se então a regra de combinação clássica e com parâmetros de interação binários nulos.

O potencial químico de cada componente na fase líquida, e correspondente atividade do componente na mistura a_i , são relacionados pela Eq. (4)

$$\mu_i^L = \mu_i^{PL} + RT \ln a_i, a_i = \gamma_i x_i^L \quad (4)$$

Sendo μ_i^{PL} o potencial químico de referência do componente i , fase líquida pura na T e P do sistema. Na mesma equação, γ_i , é o coeficiente de atividade do componente i , obtido pelo modelo NRTL (Bollas *et al.*, 2009). Para a mistura binária de água e THF é calculado pelas Eq. (5).

$$\ln(\gamma_w) = x_{THF}^2 \left[\tau_{2,1} \left(\frac{G_{2,1}}{x_w + x_{THF} G_{2,1}} \right)^2 + \frac{G_{1,2} \tau_{1,2}}{x_{THF} + x_w \tau_{1,2}} \right] \quad (5)$$

As Eqs. (6) definem os parâmetros de interação binária, $\tau_{i,j}$, segundo uma equação hiperbólica da temperatura a 3 parâmetros com $T_0 = 298,15$ K.

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha \tau_{i,j}); \tau_{i,j} = A_{i,j} + B_{i,j} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) + C_{i,j} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (6)$$

Os parâmetros usados nessa modelagem foram estimados por Bolas *et al.* (2009) para um sistema binário de THF e água a $P = 101,325$ kPa. E a fugacidade da fase líquida pura calculada a partir da pressão de saturação e do volume molar de líquido puro, Eq. (7).

$$f_i^{PL}(T, P) = P_{sat}(T) \phi(P_{sat}, T) \int \frac{V_i^{PL}}{RT} dP \quad (7)$$

O cálculo da composição do hidrato desenvolvido por van der Waals e Platteuw (1959) é feito a partir da fração de cavidades ocupas e da relação geométrica da estrutura. O coeficiente de fugacidade de cada componente na fase hidrato é definido pela diferença entre o potencial químico da água na estrutura do hidrato vazio e o potencial da água na fase hidrato. A fugacidade, na condição de referência do modelo foi tomada como a água líquida pura no sistema de THF-água, Eq. (8).

$$\phi_i^H = \frac{f_i^H}{P x_i^H} = \exp \left(\frac{\Delta \mu_w^{EL-H} - \Delta \mu_w^{EL-PW}}{RT} \right) \frac{f_w^{PW}}{P x_i^H} \quad (8)$$

Van der Waals e Platteuw (1959) consideraram o comportamento do sistema segundo a distribuição de Boltzmann, e chegaram a seguinte descrição do potencial da fase hidrato a partir da diferença com o potencial da estrutura de hidrato não ocupada, Eq. (9).

$$\frac{\Delta \mu_w^{EL-H}}{RT} = \sum_i \nu_i \ln(1 + \sum_j CL_{i,j} f_j) \quad (9)$$

As constantes de Langmuir, $CL_{i,j}$ são definidas segundo van der Waals e Platteuw (1959) pela função de partição molecular dentro de cada cavidade, assumindo que as moléculas hóspedes podem girar livremente e que a energia potencial de uma molécula do soluto a uma distancia r do centro da sua cavidade é dada por um potencial simétrico esférico tipo Kihara, w r proposto por Lennard-Jones e Devonshire (1937). A predição do equilíbrio líquido-hidrato de THF foi obtida qualitativamente a partir dos parâmetros de Kihara, estimados por Yoon (2012).

A modelagem do potencial químico da água na estrutura hipotética do hidrato vazio em relação à água pura, como referência, em condições de T e P especificadas pode ser definida segundo a expressão proposta por Holder *et al.* (1980), Eq. (10).

$$\frac{\Delta \mu_w^{EL-PW}}{RT} = \frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} + \int_{P_0}^P \frac{\Delta V_w^{EL-PW}(T_0)}{RT} dP - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{EL-PW}(P_0)}{RT^2} dT - \ln a_w \quad (10)$$

Nas integrais, utilizou-se a simplificação de variação de capacidade calorífica e variação de volumes molares constantes nas respectivas referências de $P_0 = 612,619$ Pa e $T_0 = 273,179$ K. Os parâmetros

termodinâmicos de Munck *et al.*(1988) foram usados. A descrição da atividade da água, a_w , foi realizada pelo modelo de NRTL descrito anteriormente.

O aparato experimental utilizado consiste de um reator de vidro (EasyMax[®], fabricado por Mettler Toledo) com capacidade de 100 mL. O perfil de temperatura foi medido, a partir do estabelecimento de uma taxa de resfriamento, com o uso de um sistema de refrigeração do tipo Peltier. A velocidade de agitação foi mantida constante a partir do uso de um sistema magnético. E uma tampa para o reator foi confeccionada a fim de ajustar a sonda do PVM na posição recomendada de 45°C para um fluxo turbulento.

Os experimentos foram monitorados durante a imposição de uma taxa de resfriamento, como descrito por York e Firoozabadi (2008), para observação do ponto de formação de hidrato de THF. Tal perfil de temperatura é definido segundo um resfriamento de 7°C até -8°C a uma taxa de 0,2 K/min observando um aumento de temperatura ocorrendo durante a rampa, indicativo da formação dos cristais de hidrato de THF (Sloan, 2008), a pressão atmosférica.

As primeiras análises foram feitas com a adição de 19% em massa de THF em água deionizada sobre agitação de 500 rpm e um análise da formação de gelo a partir de água pura. Ambas acompanhadas pela temperatura. A avaliação cinética da formação de hidrato de THF em uma emulsão de água em óleo na proporção de 1/4/1 em massa de água/isooctano/THF adicionando-se 0,08 g do surfactante rhaminolipid. Estabelecida inicialmente a uma temperatura de 7°C e agitação de 500 rpm e resfriada a uma taxa de 0,2 K/min até -8°C. O acompanhamento da formação foi conduzido pela variação da temperatura e imagens microscópicas (PVM).

Resultados e Discussão

O diagrama isobárico (101,3 kPa) do equilíbrio líquido-vapor entre THF e água, Figura 1, identifica a formação do azeótropo na composição de 0,82 de THF em água a 335K (Bollas *et al.*, 2009) ao descrever os dados experimentais obtidos por Gmehling e Onken (1997). Para esse trabalho a principal importância desse diagrama está no ajuste dos parâmetros do modelo de NRTL. Os resultados alcançados mostram que o modelo e seus parâmetros representam adequadamente o ELV para THF e água, podendo assim, serem usados na representação dos coeficientes de atividade da água, que são necessários durante o cálculo do equilíbrio líquido-hidrato.

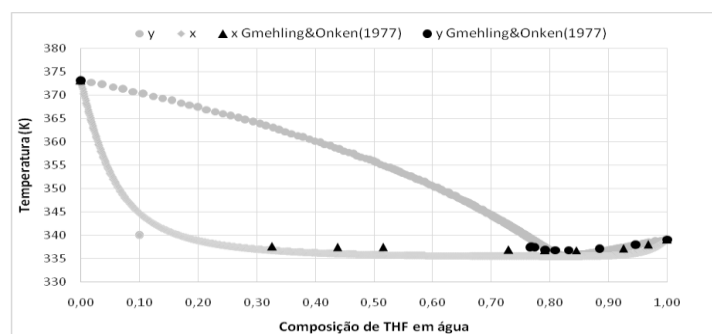


Figura 1 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-vapor de THF e água.

A descrição do equilíbrio líquido-hidrato (Figura 2) com os parâmetros de Kihara estimados por Yoon (2012) na condição de 101,3 kPa descreveu a região de formação de hidrato já observada na literatura (Strobel *et al.*, 2009). Porém o deslocamento da curva para valores mais altos de temperatura indica que a temperatura de dissociação está sobre-estimada. Logo a reestimação dos parâmetros de Kihara se faz necessária, a fim de ajustar o perfil aos pontos experimentais.

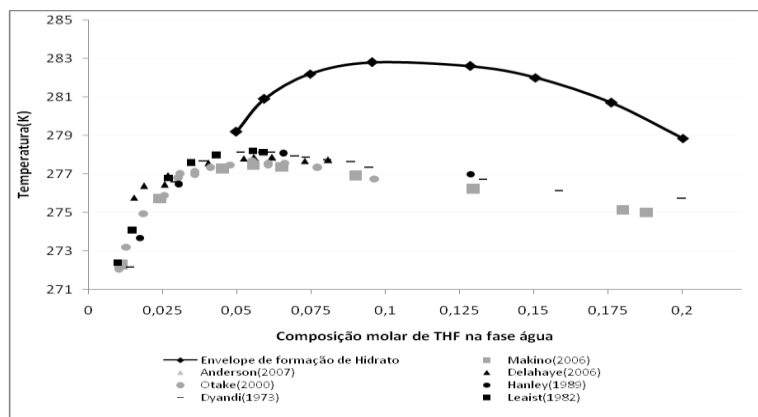


Figura 2 - Diagrama T-x do equilíbrio líquido-hidrato de THF e água.

Na Figura 3 são apresentados os perfis de temperatura em dois experimentos preliminares. A curva cinza corresponde à formação de gelo a partir de água pura, enquanto que a curva em preto corresponde à formação de hidrato a partir de uma solução de água e THF (19% em massa). Em ambos os casos as soluções foram resfriadas desde 7 °C, segundo uma taxa de 0.2 K/min. Ambos os sólidos foram formados em -8°C, no instante da formação, a temperatura aumentou, como decorrência da liberação de calor. Como esperado, no caso do gelo, a temperatura alcançou -0,03°C e se manteve constante até que toda a água líquida fosse consumida. A Figura 4 apresenta uma imagem do gelo no fim do experimento.

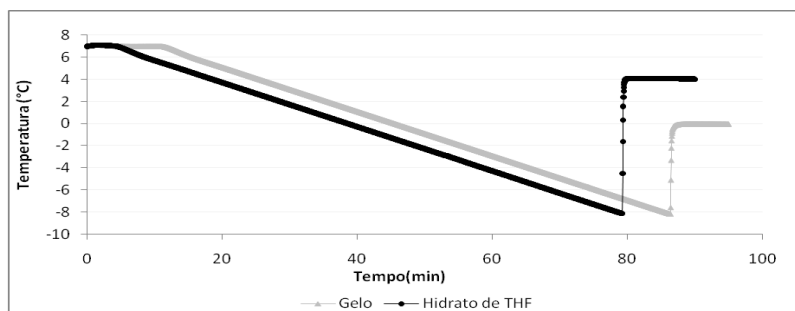


Figura 3 - Perfis de temperatura para sistemas de gelo e hidrato de THF a 500 rpm.



Figura 4 - Imagem da formação de gelo a esquerda e de hidrato de THF a direita.

No caso do hidrato de THF, a temperatura alcançou 4,05 °C e se manteve constante durante o período observado (Figura 3). De acordo com a curva de equilíbrio (Figura 3) a temperatura alcançada no presente experimento é condizente com a temperatura de dissociação de hidrato de THF em equilíbrio com uma solução contendo (19% de THF em massa). Este fato confirma a hipótese de que o sólido formado no presente experimento (Figura 4) é hidrato de THF, além da observação da coloração do hidrato, que diferentemente do gelo é esbranquisado (Boxall et al., 2008), (Delahaye *et al.*, 2010).

A emulsão de água em isooctano descrita previamente na metodologia foi baseada nos experimentos feitos por York e Firoozabadi (2009) e Li *et al.*(2010), e estabelecida através do surfactante de mono e di rhamnolipid. O sistema emulsionado de 1/4/1 em massa de água/isooctano/THF com a adição de 0,08g do surfactante e um sistema de referência com as mesmas quantidades de massa de

água/isooctano e rhamnolipd. Conduzidos a agitação de 500 rpm e sobre um resfriamento de 7°C sobre taxa de 0,2 K/min.

As imagens da Figura 5 representam a emulsão de água em isooctano na presença de THF. Podemos observar uma não homogeneidade da emulsão, característica que foi mantida com a variação da agitação e o resfriamento antes da liberação de calor da formação de hidrato.

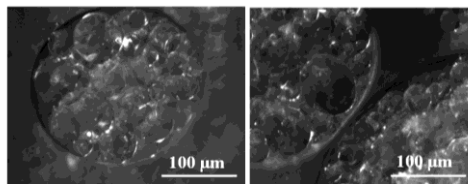


Figura 5 - Imagens da emulsão de água em isooctano na presença de THF.

A Figura 6 da emulsão de água em isooctano, sem THF, apresentou maior homogeneidade das gotas, a qual foi mantida durante a variação da agitação e resfriamento.

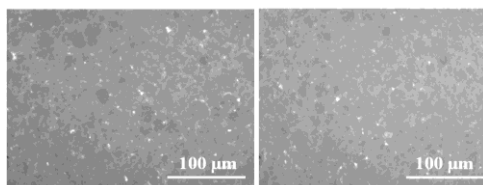


Figura 6 - Imagens da emulsão de água em isooctano sem THF.

Para ressaltar os instantes importantes do perfil de temperatura da formação de hidrato de THF esses foram enumerados na Figura 7 e relacionados as imagens microscópicas obtidas pela sonda do PVM verificando as transformações que a variação térmica causou ao sistema de formação de hidrato.

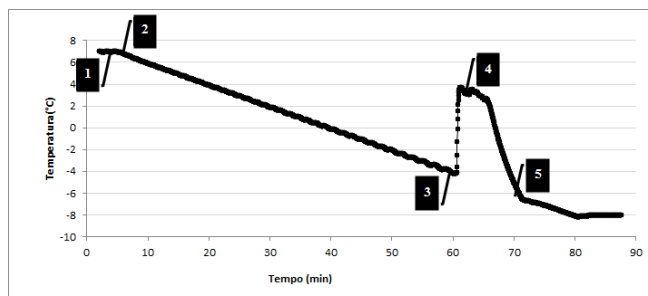


Figura 7 - Perfil de temperatura da formação de hidrato de THF do sistema emulsionado com marcações dos instantes descritos.



Figura 8 - Imagens do sistema de formação de hidrato de THF em emulsão de água em óleo nos instantes descritos.

As Figura 7 e Figura 8 descrevem os seguintes instantes: Instante 1, o sistema está estabilizado na temperatura de 7°C e a emulsão estável. Instante 2 a variação térmica segundo a taxa de 0,2 K/min foi imposta, porém a emulsão não sofre transformações ao longo da rampa de resfriamento. Instante 3 inicia-se a liberação de calor pela formação de hidrato, em -4,14 °C, de forma que o sistema de controle não consegue manter a temperatura do meio e a emulsão começa a sofrer alterações na sua

coloração (Figura 8). No instante 4 a temperatura chega a valor máximo de 3,71 °C (Figura 7) e o meio está completamente particulado, houve a quebra das gotas maiores existentes no sistema e formação dos cristais de hidrato nas gotas menores (Figura 8). Ao final do patamar visto na Figura 7 o sistema de controle consegue retomar o processo de resfriamento em uma taxa superior de 2 K/min. Ao atingi o instante 5, a taxa imposta inicialmente, 0,2 K/min é retomada.

Comparativamente a Figura 9 mostra o perfil de temperatura da formação de gelo na emulsão de água e isooctano. Em -3,84°C inicia-se a formação de gelo e a temperatura atinge o maximo de -0,73°C. O controle do sistema estabelece uma taxa de 0,5 K/min para retomar a taxa de controle imposta, porém o limite de -8°C do *setup* do controle é atingido antes do retorno a taxa inicial.

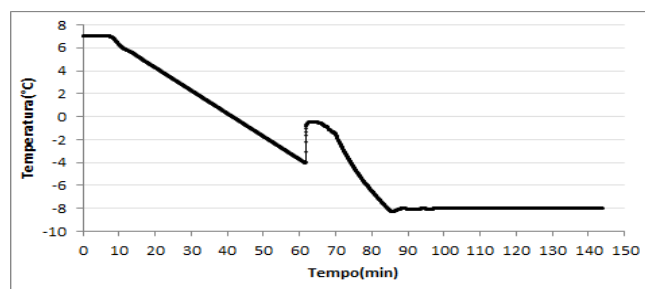


Figura 9 - Perfil de temperatura da formação gelo do sistema emulsionado.

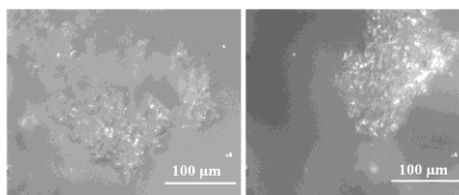


Figura 10 - Imagens após formação de gelo no sistema emulsionado.

Na Figura 9 ao atingir o valor de -8 °C pequenos aglomerados das partículas de gelo foram formados (Figura 10). Porém não ocorreu formação de um bloco de gelo.

Conclusões

Os parâmetros do modelo do NRTL foram obtidos através da literatura (Bollas *et al.*, 2009). Para avaliar o ajuste desses parâmetros o perfil de equilíbrio líquido-vapor foi gerado e comparado a dados experimentais do sistema THF e água. Com uma boa predição do equilíbrio líquido-vapor pode-se concluir que os parâmetros estimados pela literatura estão bem ajustados e foram então utilizados na descrição do equilíbrio líquido-hidrato. No equilíbrio líquido-hidrato do sistema de THF e água parâmetros de Kihara para hidrato de THF descrevem as constantes de Langmuir. Com o conjunto de parâmetros da literatura (Yoon, 2012) a predição não ajustou precisamente os dados experimentais da literatura, sendo possível apenas a reprodução qualitativa do equilíbrio.

Dois sistemas de formação de hidrato de THF a pressão atmosférica foram abordados nesse trabalho. Sobre esses sistemas é possível concluir que a reprodução das condições de temperatura foram efetivas no sistema de THF e água. O sistema emulsionado foi avaliado não só pelo perfil de temperatura que descreveu pontos importantes no processo de formação, como a avaliação através de imagem microscópica (PVM) permitiu aferir a diferença entre a emulsão na presença e na ausência de THF.

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, familiares, amigos e ao apoio da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos

Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Referências Bibliográficas

BALLARD, A. L., (2002), **A non ideal hydrate solid solution model for a multi-phase equilibria program**. Colorado School of Mines DSc. Thesis.

BOLLAS, G. M., BARTON, P. I., MITSOS, A., (2009), **Bilevel optimization formulation for parameter estimation in vapor-liquid(-liquid) phase equilibrium problems**. Chemical Engineering Science, v. 64, pp. 1768–1783.

BOXALL, J., GREAVES, D., MULLIGAN, J., (2008), **Gas Hydrate Formation and Dissociation From Water-in- Oil Emulsions Studied Using Pvm and Fbrm Particle Size Analysis**. ICGH 2008.

DELAHAYE, A., FOURNAISON, L., GUILPART, J., (2010), **Characterisation of ice and THF hydrate slurry crystal size distribution by microscopic observation method**. International Journal of Refrigeration, v. 33, n. 8, pp. 1639–1647.

DEVARAKONDA, S., GROYSMAN, A., MYERSON, A. S., (1999), **THF-water hydrate crystallization: An experimental investigation**. Journal of Crystal Growth, v. 204, pp. 525–538.

HOLDER, G. D., COBRIN, G., PAPADOPOULOS, K. D., (1980), **Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, n. 2, p. 282–286.

KOH, C.A., WESTACOTT, R. E., ZHANG, W., HIRACHAND, K., CREEK, J. L., SOPER, A. K., (2002), **Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition**. Fluid Phase Equilibria, v. 194-197, pp. 143–151.

LI, X., NEGADI, L., FIROOZABADI, A., (2010), **Anti-agglomeration in cyclopentane hydrates from bio-and co-surfactants**. Energy and Fuels, v. 24, n. 5, pp. 4937–4943.

MAKINO, T., SUGAHARA, T., OHGAKI, K., (2005), **Stability boundaries of tetrahydrofuran + water system**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, pp. 2058–2060.

POLING, B. E. PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P., (2004), **THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS**, 5thed., MCGRAW-HILL, New York, N.Y.

SEGTOVICH, I. S. V., (2013), **Cálculo de Flash Multifásico com Análise de Estabilidade Simultânea Incluindo Hidratos**. Dissertação de mestrado do TPQB da UFRJ.

SLOAN, E. D., KOH, C. A., (2008), **Clathrate Hydrates Of Natural Gases**, 3rded., CRC Press.

STROBEL, T., KOH, C., SLOAN, E. D., (2009), **Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates**. Fluid Phase Equilibria, v. 280, p. 61–67.

VAN DER WAALS, J. H., PLATTEEUW, J.C., (1959), **Clathrate Solutions**, Advances in chemical physics, v. 2, pp. 1-57.

YOON, J. H., (2012), **A theoretical prediction of cage occupancy and heat of dissociation of THF-CH₄ hydrate**. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 29, n. 12, pp. 1670–1673.

YORK, J. D., FIROOZABADI, A., (2008), **Alcohol cosurfactants in hydrate antiagglomeration**. Journal of Physical Chemistry B, v. 112, n. 34, pp. 10455–10465.