

# INJEÇÃO DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE BAIXA DOSAGEM EM COLUNAS DE PERFURAÇÃO E GASODUTOS SUBMARINOS

Islla Mirella Caetano Silvino<sup>1</sup>  
Kamilly Kimberly Marques Bezerra<sup>2</sup>  
Vitor Moura de Souza Graça<sup>3</sup>  
Sóstenes Cícero Ferreira Barros<sup>4</sup>  
Givanildo Santos da Silva<sup>5</sup>

Engenharia de Petróleo



ISSN IMPRESSO 1980-1777  
ISSN ELETRÔNICO 2357-9919

## RESUMO

A formação de hidratos é um fenômeno que pode ocorrer tanto na natureza quanto em aplicações industriais. Hidratos são estruturas cristalinas, semelhantes ao gelo, que podem se formar quando há água em contato com gases de baixo peso molecular ou hidrocarbonetos de cadeias curtas, sob determinadas condições de pressão e temperatura e também na presença de água e gás natural. Esses hidratos são um dos maiores inimigos da exploração de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, pois entopem os dutos que transportam o óleo e o gás do poço até a superfície. Para que a formação dos mesmos não venha originar a perda de produtividade, parada do sistema e a dani-ficação de equipamentos é comum o uso de inibidores de formação de hidratos, tais como sais e álcoois. Porém, dependendo das condições de operação, as quantidades de inibidor essenciais para evitar a formação de hidratos são excessivas, deste modo se faz necessário à utilização de inibidores de baixa dosagem.

## PALAVRAS-CHAVE

Hidratos. Inibidor. Exploração. Dutos.

## ABSTRACT

The formation of hydrates is a phenomenon that can occur both in nature and in industrial applications. Hydrates are crystal structures similar to ice, which may form when there is water in contact with gases or low molecular weight short chain hydrocarbons, under certain conditions of pressure and temperature and also in the presence of water and natural gas. These hydrates are one of the biggest enemies of oil exploration in deep and ultra deep waters, because clog the pipelines carrying oil and gas well to the surface. For the formation thereof will not lead to loss of productivity, system failure and damage to equipment is common to use hydrate formation inhibitors, such as salts and alcohols. However, depending on the operating conditions, the quantity of essential inhibitor to prevent hydrate formation is excessive, therefore it is necessary the use of low dose inhibitors.

## KEYWORDS

Hydrates. Inhibitor. Exploration. Pipelines.

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos desafios enfrentados pela Indústria Petrolífera é a formação de hidratos e deposição de incrustantes em colunas e dutos submarinos. Impedindo o fluxo do fluido na fase de perfuração ou completação, estes são desenvolvidos pela quantidade significativa de água no poço, ou ainda pela mistura de gases de baixo peso molecular com o fluido de perfuração a base de água.

O problema se agrava quando se fala em exploração *offshore*, devido a lâminas d'água profundas e ultraprofundas. Preocupada com o presente quadro, a indústria realiza pesquisas constantes para a resolução. Um dos métodos encontrados para evitar a formação de hidratos é a injeção de inibidores. Podem ser classificados em termodinâmicos, cinéticos e antiaglomerantes.

Inibidores de baixa dosagem (cinéticos e antiaglomerantes) são polímeros de alto peso molecular, que podem prevenir nucleação ou crescimento de cristais durante tempo suficiente para que possa ser retomada a atividade. Também reduzem a quantidade de hidrato formado. Entretanto, não mudam a posição do envelope de hidratos, apenas atrasam o seu aparecimento (DE ANDRADE, 2009).

Uma forma comum de utilizá-los é no caso do tempo de residência, ou seja, o tempo em que os fluidos ficarão submetidos às condições favoráveis à formação de hidrato, seja curto, mas não o suficiente para não formar hidrato. Desta forma, se utilizados, os inibidores de baixa dosagem podem atrasar a formação, permitindo a

retomada da atividade (DE ANDRADE, 2009). O presente artigo tem o propósito de abordar as vantagens dos inibidores de hidratos de baixa dosagem sobre os demais, o baixo custo no processo de injeção, no transporte, bombeamento, entre outros.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A formação de hidratos seja nos dutos de produção, transporte ou nos equipamentos é um sério empecilho na garantia do escoamento. Um problema que vai desde um aumento local de viscosidade, dificultando o escoamento do fluido até a formação de um *plug* de hidrato que impede completamente o escoamento de qualquer tipo de fluido, podendo assim acarretar na parada total do sistema.

A proposta deste trabalho é apontar os inibidores de baixa dosagem de hidratos, como uma das novas estratégias de tecnologia empregadas na prevenção da formação dos hidratos para que não venham originar grandes perdas, lucros cessantes, tempo e aumento de risco operacional.

A escolha deste tema está diretamente relacionada à área de atuação dos pesquisadores, contribuindo para um amplo e melhor conhecimento em seu ramo profissional.

### 1.1.1 Hidratos

Hidratos de gás são compostos de gelo constituídos principalmente por uma rede de ligações de hidrogênio das moléculas de água aprisionadas a moléculas hóspedes pequenas, por exemplo, metano, etano, propano etc. Essas moléculas de água ficam dispostas de uma maneira que permite com que haja espaços vazios entre elas, de modo que os cristais de hidrato representem redes (MEHTA & SLOAN, 1999). Apresenta cor esbranquiçada, forte aderência com os metais, boa resistência mecânica, e densidades muito próximas, sendo estas menores que a da água e maiores que a grande maioria dos óleos, com exceção dos extremamente pesados. Apesar de possuírem características semelhantes, na presença do gelo, os gases são liberados por pequenos canais formados pelo mesmo (SOUSA, 2009); no hidrato eles são aprisionados na estrutura cristalina, tornando a condutividade térmica bem menor (cerca de quatro vezes) que a do gelo.

Segundo Sloan, os hidratos são estáveis a altas pressões e baixas temperaturas, sendo linearmente dependentes da pressão e exponencialmente da temperatura. Na margem continental a espessura da zona de estabilidade é controlada pela pressão hidrostática e pelo gradiente de temperatura. Além dessas condições deve existir água e gás para a sua formação, porém nada se pode dizer sobre o tempo de desenvolvimento. O tempo de indução é o momento desde o contato entre a água com o gás e o instante de detecção da fase do hidrato no sistema (SOUSA, 2009). Durante o início da exploração *offshore*, a formação de hidratos não era detectada, devido às

baixas pressões e sistemas de exportações. Porém esse quadro mudou bastante após a descoberta de recursos em águas profundas e ultraprofundas (CARROLL, 2003).

Os hidratos são formados por um processo de congelamento durante o escoamento de gás e óleo em dutos, podendo também ocorrer durante a fase de perfuração e completação de um poço ou de testes. No escoamento do óleo, segundo Lingelem (1992), o hidrato se forma na fase aquosa emulsionada no óleo. A água, em contato com o gás, forma uma película de hidrato, inicialmente maleável, que isola a fase água da fase óleo. Com o tempo, esta película torna-se mais firme e as gotas se aglomeram com a mesma, devido às forças capilares de atração, formando um *plug* de hidrato. O óleo adquire uma alta viscosidade devido a essas gotas e aglomeração.

Já no escoamento de gás há menos líquido no sistema, impedindo a formação de películas de hidrato nas gotas de água. A água livre é encontrada na parte inferior do duto, onde se formam, e é oriunda da água produzida e da água condensada de gás. A deposição do hidrato aumenta as perdas de carga, causando perda de pressão do escoamento. Quando esse depósito se torna grande demais o escoamento não consegue mais arrastá-lo ocasionando o *plug* de hidrato (DE CARVALHO, 2010).

Durante os processos de perfuração, completação e testes de poços, também pode ocorrer a formação de hidratos, devido ao peso da coluna hidrostática do fluido injetado. Esse problema pode agravar-se à medida que a lâmina d'água aumenta, pois, o fluido permanece mais tempo em contato com a água do mar à baixa temperatura durante a circulação, perdendo calor para o meio e possibilitando a entrada do fluido na região do hidrato (DE CARVALHO, 2010).

## 1.2 INIBIDORES DE HIDRATOS

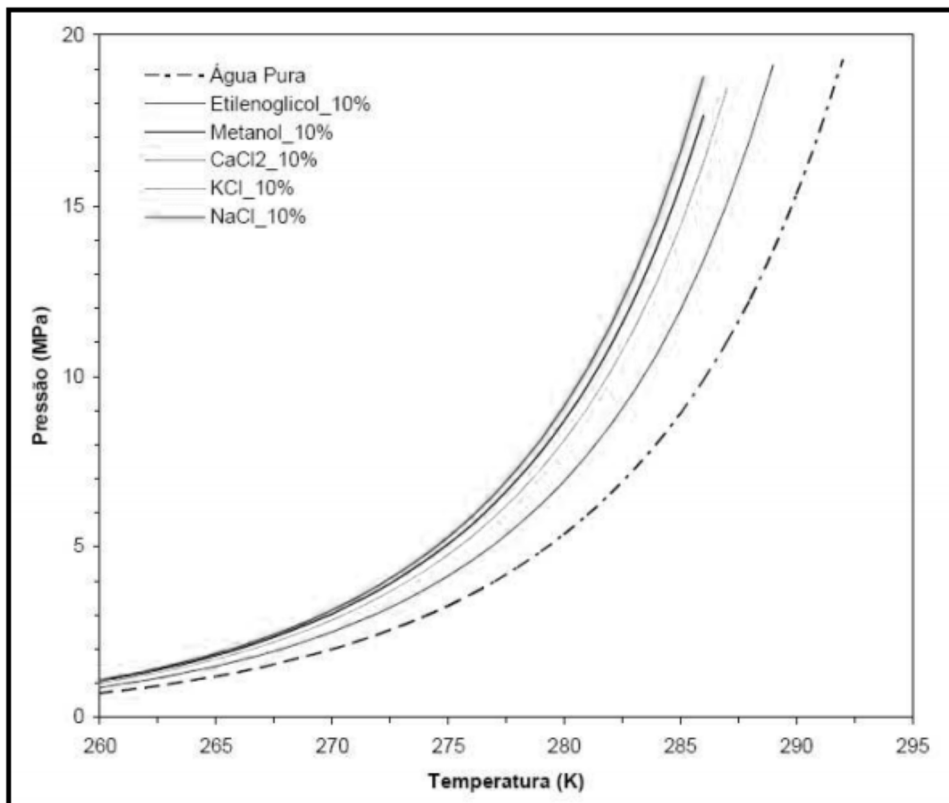
Inibidores de formação de hidratos são substâncias solúveis em água, geralmente sais ou álcoois. Atuam por diversos mecanismos, tendo como objetivo principal evitar a formação de hidratos em sistemas de gás, o bloqueio de linhas de condução e as intervenções de manutenção dispendiosas. Os inibidores são injetados na boca do poço, normalmente por bombas de pistão de injeção, produzindo uma vazão pulsante e pressão altamente dinâmica (FLEXIM, 2014).

Porém, se faz necessário uma grande quantidade para injeção; enorme capacidade de armazenamento e bombeamento, aumentando os custos; possibilidade de incompatibilidade dos inibidores com outros químicos injetados, como os de parafinas e corrosão; e tendência à precipitação de sais de água produzida. Para que a utilização de inibidores seja feita de forma eficiente, é viável que esses sejam injetados de forma a promover a maior dispersão possível, utilizando-se de bicos injetores. Há dois tipos de inibidores: os termodinâmicos e os de baixa dosagem.

Os inibidores termodinâmicos são sais inorgânicos, álcoois e glicóis que consistem na redução de temperatura de formação de hidratos pela mudança do potencial químico da água. Metanol, etanol, monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG) são os mais usados deste grupo, salientando que os mesmos são regenerados e retornados ao processo (CARROLL, 2003).

Estes aditivos são utilizados em grandes quantidades, em média 10 a 60% em peso, juntamente com os fluidos de perfuração para surtir o efeito desejado; podendo ainda funcionar como adensante, inibidor de argilas, tornando-o desvantajoso. Inibidores termodinâmicos do tipo álcoois removem os hidratos de forma permanente e garante uma boa faixa de subesfriamento, porém em grandes quantidades causa precipitação de sais inorgânicos, além da incompatibilidade com alguns aditivos poliméricos e/ou surfactantes presentes na formulação do fluido de perfuração (DE ANDRADE, 2009). Na Figura 1 pode-se notar que o NaCl é o inibidor termodinâmico mais eficiente.

Figura 1 – Comparação entre inibidores termodinâmicos



Fonte: Baptista (2007).

Os inibidores de baixa dosagem são mais recentes que os citados acima, além de possuírem baixo peso molecular. Podem prevenir nucleação ou crescimento durante tempo suficiente para que possa ser retomada a atividade (KAHN, 2007). Como

insinua o próprio nome, são usados em baixa dosagem, em torno de 0,1% a 1,0% do peso total de água, como também são ineficientes em subesfriamentos maiores que 10°C. Podem ser do tipo: cinéticos e antiaglomerantes. Os inibidores cinéticos são aditivos poliméricos ou oligoméricos, já o último possui atividade de superfície. Os antiaglomerantes apresentam, em sua cadeia, características hidrofílicas que ataca a superfície das partículas de hidrato; e hidrofóbicas, que repelem outros cristais e previne a aglomeração.

### **1.3 INJEÇÃO DE INIBIDORES DE HIDRATOS DE BAIXA DOSAGEM EM COLUNAS DE PERFURAÇÃO E GASODUTOS SUBMARINOS**

Os inibidores devem ser injetados na corrente gasosa antes que seja atingida a formação de hidrato, dispersando o gás com a utilização de bicos nebulizantes.

Recentemente foram desenvolvidos dois novos tipos de inibidores de baixa dosagem (LDHIs), que permitirão aos gasodutos submarinos de transmissão de gás lidar com volumes maiores de gás sem a injeção adicional de glicóis ou unidades extras de glicóis. Esses novos inibidores de hidratos podem resultar em economia substancial de gastos, não apenas por causa dos custos mais baixos dos novos inibidores, mas também pelo tamanho das instalações de injeções, bombeamento e armazenamento. Esses novos inibidores de hidratos, chamados de inibidores de hidratos de baixa dosagem (LDHIs), formam a base de uma técnica que não funciona, alterando as condições termodinâmicas do sistema (MOKHATAB, 2014).

Segundo a Nalco, uma empresa pioneira no desenvolvimento de Inibidores de Hidratos de Baixa Dosagem desde 1990 e que desenvolve produtos tecnológicos, os LDHIs oferecem vantagens surpreendentes em comparação com os sistemas tradicionais de metanol e etilenoglicol nos custos da operação, segurança e vida útil do poço. Um dos grandes benefícios desses inibidores é a redução no consumo de produtos químicos inibidores de hidratos, além das baixas taxas de dosagem significarem menor número de entrega, bombeamento e armazenamento *offshore*, "dando uma economia de milhões de dólares a cada ano", ressalta a empresa.

A escolha entre alternativas de inibidores deve basear-se nas limitações físicas e econômicas. Mas as condições operacionais, também, podem limitar o número de opções disponíveis. Por exemplo, em um projeto recente, realizado pela Backer Petrolite, demonstrou-se que, sob condições severas, a dosagem necessária de um antiaglomerador, diferentemente dos inibidores termodinâmicos e cinéticos, não aumenta à medida que o grau de sub-resfriamento aumenta. Portanto, esse método de tratamento pode ser uma solução eficaz em termos de custo para controlar hidratos no gás (MOKHATAB, 2014).

## 2 CONCLUSÃO

A formação do hidrato é um problema sério e de certo grau de dificuldade para a detecção e solução em um determinado intervalo de tempo, visto que há a formação em diversas situações, dependendo da temperatura e pressão, e conforme aumenta a lâmina de água a qual está em contato. Porém, com o tempo de análises foram se aperfeiçoando as formas de constatação da presença do hidrato, seja nas tubulações de transporte ou produção, e como consequência, o desenvolvimento de uma solução temporária. O artigo deixa visível que existem alguns tipos de inibidores para serem injetados, no qual os de baixa dosagem apresentam eficiência e economia para indústria. Esclarece, de forma sucinta, que inibidores deste porte não eliminam o problema, mas evitam o aumento, assim amenizando nos riscos de parada do sistema por impedimento da passagem dos fluidos pela formação destes hidratos.

## REFERÊNCIAS

BAPTISTA, João M. M. **Análise de formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos**. Curitiba, 2007. Disponível em: <[http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/projetos\\_finais](http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/projetos_finais)>. Acesso em: 23 maio 2015.

CARROLL, J. J. Problem is the result of industry's move to use higher pressures. **Pipeline & Gas Journal**, 2003.

DE ANDRADE, Alex R. **Hidratos no âmbito da perfuração: Histórico, Mecanismos de Inibição e Técnicas para Análises de Hidrato**. Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://www.ppgem.ct.utfpr.edu.br/lacit/publicacoes/monografias/monografia%20Alex%20R.%20de%20Andrade%20-%20Vers%3o%20Final.pdf>>. Acesso em: 20 maio 2015.

DE CARVALHO, Rafael B. **Análise de metodologia de controle de hidratos em águas ultra-profundas**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10001509.pdf>>. Acesso em: 23 maio 2015.

FLEXIM. **Instrumentos de Medição**. Berlim, 2014.

KAHN, M. I.; ISLAM, M. R. **Petroleum engineering handbook**. Houston Texas: Gulf Publishing Company, 2007.

LINGELEM, Majeed. Hydrate formation and control in long distances submarine pipelines. **Chemical Engineering Research & Design**, v.70, 1992. p.38-42.

MEHTA, A.P.; SLOAN, E. D. Structure hydrates: implication for the petroleum industry. **Annual Technical Conference and Exhibition**. Denver, Colorado, 1999.

MOKHATAB, Saeid; POE A., William. **Processamento e transmissão de gás natural**. 2.ed. Rio de Janeiro, 2014.

NALCO AN ECOLAB COMPANY. **Inibidores de hidratos em baixa dosagem (LDHIs)**. Disponível em: <<http://pt-la.nalco.com/la/applications/low-dose-hydrate-inhibitors.htm>>. Acesso em: 23 maio 2015.

SOUSA, J. S. A. **Produção de petróleo I**. Salvador, 2009.

---

**Data do recebimento:** 14 de julho de 2015

**Data de avaliação:** 18 de agosto de 2015

**Data de aceite:** 16 de setembro de 2015

---

1. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: islla\_mirella@hotmail.com
2. Acadêmica do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: kamilly\_kimberly@hotmail.com
3. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: sostenes\_cicero@hotmail.com
4. Acadêmico do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. Email: vitormsgraca@hotmail.com
5. Docente do Curso de Engenharia de Petróleo do Centro Universitário Tiradentes – UNIT. E-mail: givasantos@yahoo.com.br