

	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036			
	CLIENTE: E&P					FOLHA: 1 de 41
	PROGRAMA: -					
	ÁREA: -					
		TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	
					PÚBLICO	
ÍNDICE DE REVISÕES						
REV.	DESCRIÇÃO E/OU FOLHAS ATINGIDAS					
0	Revisão Original. Revisão geral. este documento substitui o documento nº ET-3010.00-1260-010-PWT-001.					
A	Revisão geral.					
B	Revisão geral para inclusão do cenário de testes de produtos para injeção via <i>gas lift</i> .					
C	Correções na tabela 1. Revisão geral no item 5.					
D	Revisão da tabela 2. Alteração do texto no item 5.8. Revisão das tabelas 13 e 15.					
E	Alteração no texto do item 4; correções nos itens 5.3, 5.4, 5.6.1 e 5.8. Exclusão de intervalo de teste no item 5.5. Ajustes de numeração de tabelas e referências. Revisão geral do texto.					
F	Correção da tabela 9.					
G	Revisão do item 5.8. Revisão geral para inclusão de tabela de resultados após cada item do capítulo 5. Renumeração das tabelas.					
H	Atualização da formatação segundo norma PETROBRAS N-0381 rev. M. Correção na tabela 19 do item 5.8.2 - Teor mínimo de Etanol Umbilical correto é 2,4 (massa inibidor/massa de água). Revisão do item 5.8.3 com a inclusão das condições para cálculo do envelope de estabilidade de hidratos. Ajuste geral na ordem numérica das figuras e tabelas.					
J	Alteração de etanol combustível para etanol anidro no item 5.5 (compatibilidade com solventes), revisão geral do item 5.8 (Hidratos) introduzindo uma nova abordagem sobre a classificação em relação à inibição de formação de hidratos e a criação do Anexo A com exemplos de métodos experimentais utilizados para determinação das curvas de equilíbrio de hidratos na presença de inibidores termodinâmicos alternativos.					
	REV. 0	REV. F	REV. G	REV. H	REV. J	REV. E
DATA	06/10/2016	17/07/2020	04/11/2021	20/06/2023	03/09/2025	01/06/2020
EXECUÇÃO	JM35	B97J	B97J	BE3W	BCN2, CTZF	B97J
VERIFICAÇÃO	B97J	EK6A	CXBW	EK6A	BE3W, CXZW	EK6A
APROVAÇÃO	CLJ1	CJCL	CJCL	CJCL	EK6A	CJCL
DE ACORDO COM A DI-1PBR-00337, AS INFORMAÇÕES DESTA DOCUMENTO SÃO PROPRIEDADE DA PETROBRAS, SENDO PROIBIDA A UTILIZAÇÃO FORA DA SUA FINALIDADE.						
FORMULÁRIO PADRONIZADO PELA NORMA PETROBRAS N-381-REV.M.						

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 2 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	
PÚBLICO			
SUMÁRIO			
1. Objetivo 3			
2. Referências normativas 3			
3. Introdução..... 4			
3.1. Sistema de injeção via umbilical na ANM 4			
3.2. Sistema de injeção via umbilical <i>downhole</i> 4			
3.3. Sistema de injeção via <i>gas lift</i> 6			
4. Informações preliminares do sistema 9			
5. Testes de qualificação..... 9			
5.1. Estabilidade térmica..... 10			
5.2. <i>Cold stress test</i> e <i>Hot stress test</i> 11			
5.3. Estabilidade dinâmica 12			
5.4. Perda de solvente 13			
5.5. Compatibilidade com solventes 15			
5.5.1. Para cenários de injeção via umbilical na ANM e <i>downhole</i> 17			
5.5.2. Para cenários de injeção via <i>gas lift</i> 17			
5.6. Escoamento – viscosidade e massa específica 17			
5.6.1. Viscosidade..... 17			
5.6.2. Massa específica 18			
5.7. Corrosividade 18			
5.7.1. Para cenários de injeção via umbilical na ANM e <i>downhole</i> 18			
5.7.2. Para cenários de injeção via <i>gas lift</i> 19			
5.8. Hidratos..... 21			
5.8.1. Produto não contém água na sua formulação (Grupo 1) 24			
5.8.2. Inibição termodinâmica por ETANOL ou por MEG (Grupo 2) 25			
5.8.3. Inibição termodinâmica pelo uso combinado de ETANOL + MEG (Grupo 3) 26			
5.8.4. Produto com inibidor(es) termodinâmico(s) diferente(s) de ETANOL ou de MEG (Grupo 4)..... 27			
5.9. Teor de sólidos..... 33			
5.10. Compatibilidade com materiais não metálicos 33			
6. Relatório 36			
Anexo A – Métodos experimentais para determinação do ponto de equilíbrio de hidratos..... 37			

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 3 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

1. OBJETIVO

Definir o protocolo de testes experimentais e requisitos para a qualificação de produtos químicos para injeção submarina em três cenários: via umbilical na ANM (árvore de natal molhada), via umbilical *downhole* (no fundo do poço através de válvula de injeção de produtos químicos) e via *gas lift*.

Uma vez definidos os cenários de aplicação do produto químico a ser qualificado, o fabricante deve apresentar documentação comprovando que ele atende as respectivas especificações para cada cenário, que constam nesta ET.

Vale ressaltar que este documento se destina à qualificação de produtos para uso no E&P.

Os produtos químicos utilizados para injeção submarina são:

- Inibidores de incrustação;
- Sequestrantes de H₂S;
- Desemulsificantes;
- Melhoradores de escoamento;
- Inibidores de corrosão;
- Etanol (inibidor termodinâmico de hidratos);
- Monoetilenoglicol, MEG (inibidor termodinâmico de hidratos);
- Inibidores de hidrato de baixa dosagem (LDHIs – *low dosage hydrate inhibitors*);
- Inibidores de asfaltenos;
- Inibidores de parafinas;
- Antiespumantes;
- Produtos “combo” ou multifuncionais (combinação de dois ou mais dos produtos acima).

2. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

Os documentos relacionados a seguir são citados no texto e contêm prescrições válidas para a presente Especificação Técnica.

- API 17TR2: *The ageing of pa-11 in flexible pipes*;
- API 17TR5: *Avoidance of Blockages in Subsea Production Control and Chemical Injection Systems*;
- API 17TR6: *Attributes of Production Chemicals in Subsea Production Systems*;
- ASTM G31: *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*;
- ISO 10523: *Water quality—Determination of pH*;
- ISO 23936-1: *Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries – Non-metallic Materials in Contact with Media Related to Oil and Gas Production – Part 1: Thermoplastics*;
- ISO 23936-2: *Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries – Non-metallic Materials in Contact with Media Related to Oil and Gas Production – Part 1: Elastomers*;
- SAE AS4059: *Aerospace Fluid Power – Cleanliness Classification for Hydraulic Fluids*;
- SPE 154934: *Qualification Procedure for Continuous Injection of Chemicals in the Well – Method Development – 2012*;
- ISO 3219: *Plastics – Polymers/Resins in the Liquid State or as Emulsions or Dispersions – Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate*.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 4 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Para referências não datadas, aplicam-se as edições mais recentes dos referidos documentos (incluindo emendas).

3. INTRODUÇÃO

O uso de produtos químicos tem um importante papel no aumento da produção de óleo e gás. Eles controlam corrosão, previnem deposições orgânicas e inorgânicas, melhoram o escoamento, neutralizam H₂S e ajudam na separação de fases água e óleo.

Como os custos associados a qualquer tipo de intervenção para manutenção em sistemas de injeção submarina são muito altos, é necessário, portanto, um conjunto de especificações e boas práticas para mantermos a confiabilidade e a funcionalidade desses sistemas.

3.1. Sistema de injeção via umbilical na ANM

Os umbilicais eletro-hidráulicos conectam a superfície com a ANM, sendo um único conjunto (apresentado na Figura 1) que contém umbilicais elétricos, hidráulicos e químicos. Na ANM pode ocorrer a injeção do produto químico ou seu direcionamento para a injeção *downhole*, caso se opte por esse tipo de injeção.

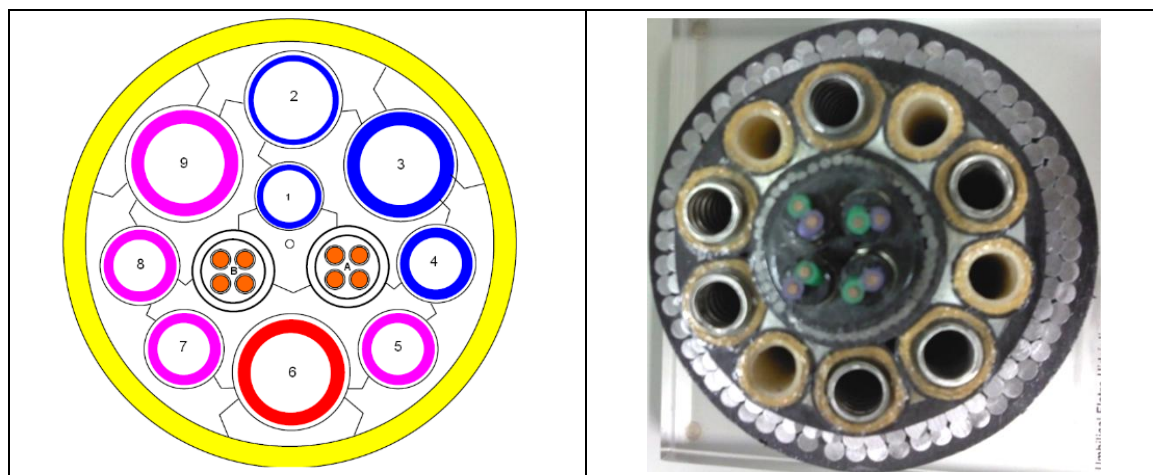


Figura 1— À esquerda o exemplo de um conjunto de umbilicais. A e B: umbilicais elétricos, 1 a 4: hidráulicos e de 5-9: de produtos químicos. À direita exemplo de um umbilical padrão.

Os umbilicais normalmente utilizados para a injeção de produtos químicos são geralmente de 0,5 in de diâmetro, do tipo HCR (*high collapse resistance*) e, além do Nylon 11, são constituídos por metal intertravado dobrado, geralmente em aço inox AISI 316, conforme apresentado na Figura 2 e na Figura 3. Essa configuração acumula líquidos em seu interior, ocorrendo, portanto, o contato direto do fluido injetado com a camada plástica interna de Nylon 11. Além disso, é possível que partículas metálicas sejam liberadas para o interior do umbilical.

3.2. Sistema de injeção via umbilical *downhole*

Após a ANM o fluido desce através de um *tubing* junto da coluna de produção até o ponto de injeção no poço, conforme representado na Figura 4.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 5 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

As configurações dos sistemas de injeção química instalados nos poços atualmente consistem em uma linha de injeção química de 3/8", que fica contida no *Flat-Pack* e termina na válvula de injeção química, que fica contida dentro do mandril de injeção química.

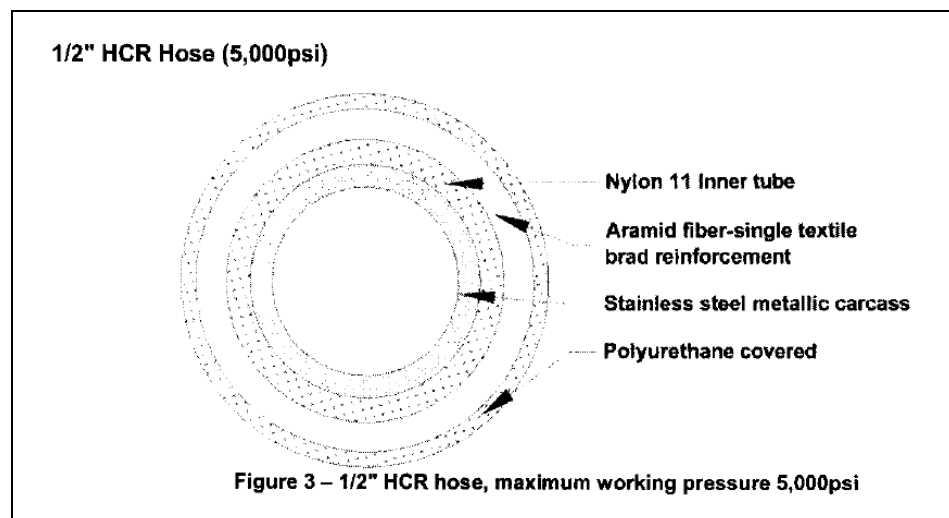


Figura 2 - Corte de um umbilical de 1/2 in de injeção de produtos químicos tipo HCR.

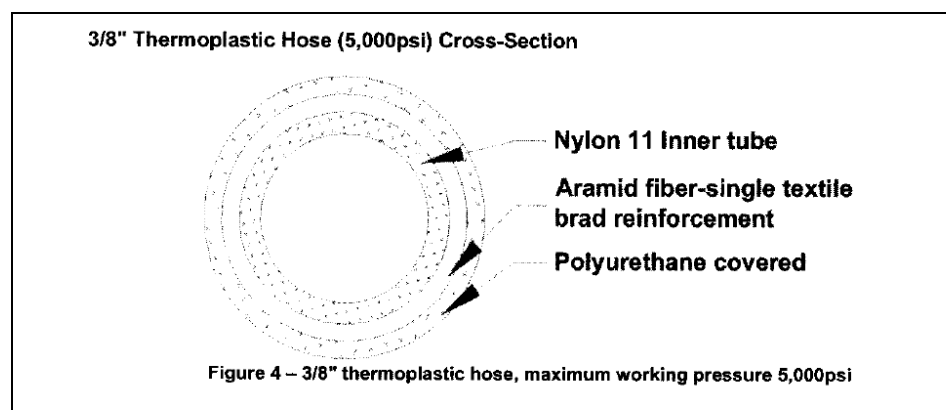


Figura 3 - Corte de um umbilical de 3/8 in para injeção de fluido hidráulico.

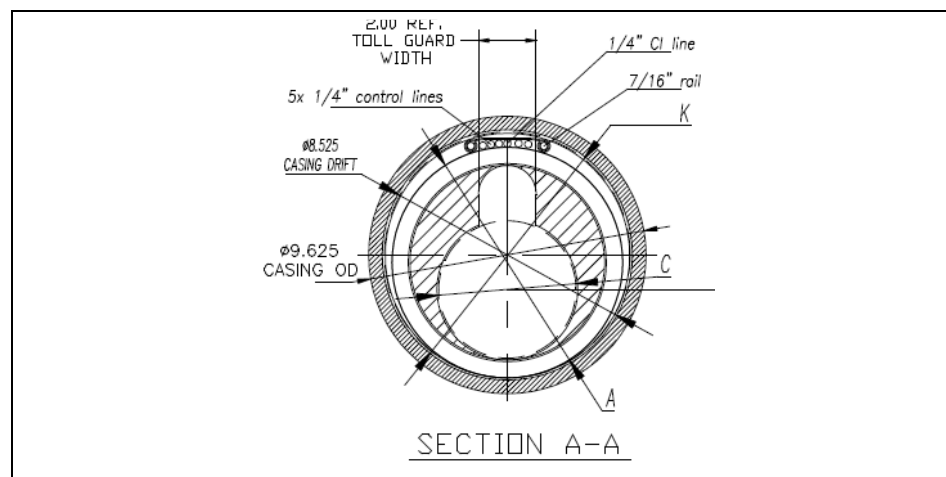


Figura 4 - Corte transversal de casing de produção com a linha de injeção de produto químico (CI).

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 6 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

O mandril possui duas formas de construção:

- Integral: A válvula é montada no corpo do mandril e só pode ser retirada mediante a retirada da coluna de produção (Figura 5);
- Bolsa-Lateral: A válvula é inserida dentro de uma bolsa lateral semelhante à do mandril de *gas lift*. Este tipo de válvula pode ser trocado com arame, portanto sem necessidade de retirar a ANM e a coluna de produção (COP).

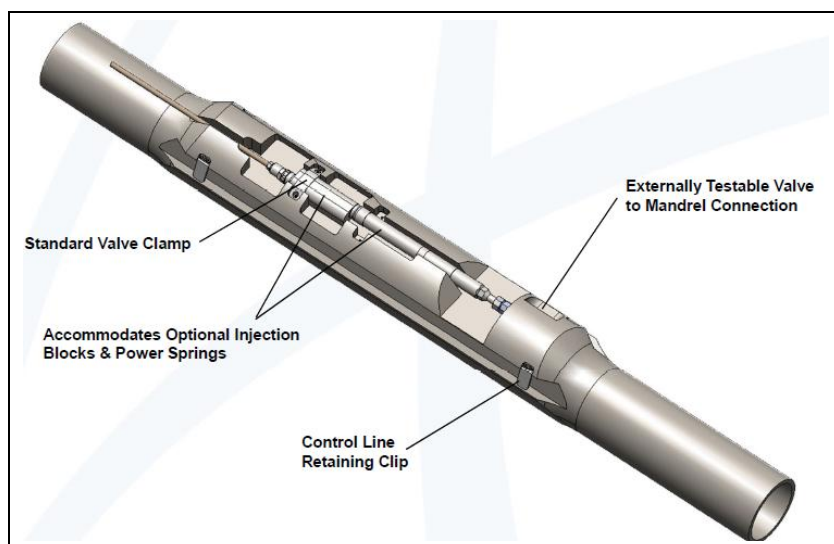


Figura 5 - Mandril de injeção química integral.

A válvula de injeção química necessita de uma pressão mínima para a sua abertura. Caso a injeção do produto químico seja interrompida, o diferencial de pressão (ΔP) nesta válvula diminui e ela fecha impedindo o fluxo. No ponto em que o produto químico deve ser liberado existem *check-valves* para impedir o influxo de hidrocarbonetos da coluna para a linha de injeção química. Na Figura 6 é apresentada uma foto da válvula e os seus internos.



Figura 6 - Válvula de injeção de produtos químicos *downhole*.

3.3. Sistema de injeção via *gas lift*

A injeção de produtos químicos via *gas lift* tem sido estudada já há muito tempo na indústria de petróleo. Inibidores de corrosão, inibidores de incrustação e desemulsificantes foram os primeiros produtos

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 7 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

utilizados para este fim. Referências indicam que a técnica foi introduzida na década de 80 e seu uso intensificou-se com o tempo. Vale a pena citar, por exemplo, a injeção de desemulsificante via *gas lift* realizada pela ARCO Alask em 1995. Na Petrobras, a injeção de produtos químicos via *gas lift* iniciou-se no final na década de 1980 com a injeção de desemulsificante em poços dos campos de Parati e Anequim que produziam para PCH-1.

Este tipo de sistema é constituído por bombas de deslocamento positivo que enviam o produto ao ponto de injeção, no caso a linha de *gas lift*. Na superfície a linha de *gas lift* é rígida e o ponto de injeção pode estar localizado antes ou depois do *bean* (válvula de quebra de pressão). A linha de *gas lift* normalmente é de diâmetro de 2,5 in, e pode ser uma linha para cada poço ou, como na maioria dos casos, pode ser uma linha que chega até um *manifold* de *gas lift*, em que o gás é distribuído para os poços.

A linha de *gas lift*, no trecho entre a plataforma e a ANM, é flexível do tipo “*unbonded*” e “*rough bore*” (interior rugoso), sendo constituída, normalmente das camadas conforme apresentado na Figura 7.



Figura 7 - Principais camadas de dutos flexíveis *unbonded*.

A carcaça intertravada tem a função de prevenir o colapso da estrutura devido a cargas radiais externas, prover resistência ao colapso hidrostático (queda da pressão interna) e fornecer resistência à abrasão causada por partículas existentes no fluido transportado. É constituída por metal intertravado dobrado, permitindo o acúmulo de líquidos em seu interior, bem como a migração para a camada plástica interna (Figura 8).

A carcaça tem, portanto, contato direto com o fluido que escoar internamente, no caso o gás, condensado e o produto químico, sendo constituída de aço inox 304/316L ou *Lean Duplex* 2101 para campos do pós-sal, e de Duplex 2304/2205 para os campos do pré-sal.

A camada plástica interna tem como função garantir a estanqueidade do duto flexível, impedindo que o fluido interno (fluido escoado) entre em contato com as camadas mais externas. É constituída de Poliamida 11 (nylon 11) ou Poliamida 12. Esta camada também terá contato direto com o fluido escoado no interior da linha flexível.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 8 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

A armadura de pressão tem a função de resistir aos esforços radiais (pressão interna, pressão externa, cargas radiais de lançamento etc.). Dessa forma, a armadura de pressão ajuda a reduzir os esforços sobre a carcaça intertravada, sendo normalmente constituída de aços de alta resistência. Além da armadura de pressão, pode existir uma segunda camada, chamada de “armadura de pressão adicional”.

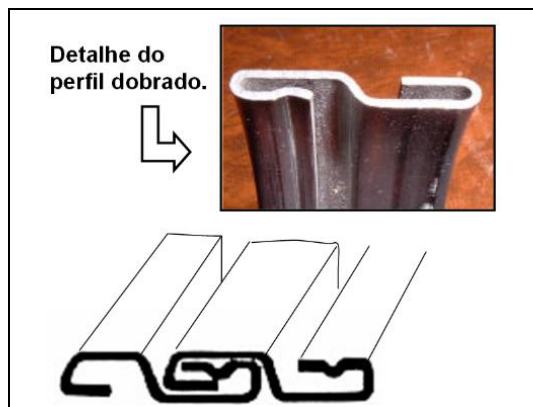


Figura 8 - Detalhe da carcaça metálica da armadura de uma linha flexível.

A armadura de tração tem a função de prover resistência mecânica na direção axial, ou seja, resistir às cargas axiais, sendo constituída de aços-carbono de altíssima resistência mecânica.

Finalmente a camada plástica externa é extrudada sobre as armaduras de tração, servindo para mantê-las na posição correta, além de proteger o duto flexível contra abrasão, danos externos (impacto de ferramentas durante a instalação, impactos com o solo marinho etc.), corrosão e ajudar no isolamento térmico da linha.

O produto químico, então, escoar pela linha de *gas lift*, induzido pelo fluxo de gás, até a ANM e atinge o anular do poço (região entre a coluna de produção e o revestimento). Por gravidade o produto químico se acumula no fundo da região anular do poço, entre o *packer* e a válvula de *gas lift*, onde existe o *packer fluid* (fluido utilizado na etapa de completação do poço), sendo carregado para o interior da coluna de produção pelo gás, passando através da válvula de *gas lift* (Figura 9).



Figura 9 - Válvula de *gas lift*.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 9 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

4. INFORMAÇÕES PRELIMINARES DO SISTEMA

Para a qualificação de um produto químico a ser injetado, deve-se definir a via de aplicação, que pode ser: umbilical na ANM; umbilical *downhole*; ou *gas lift*. Além disso, também deve ser definida a temperatura máxima ($T_{\max}$) e a Pressão máxima ($P_{\max}$) a ser aplicada nos ensaios. Caso nas informações do cenário não esteja definida a $T_{\max}$ para qualificação do produto para injeção submarina, deve-se considerar o valor de 110 °C e as pressões definidas em cada ensaio no capítulo 5. A composição do gás do cenário deve ser informada conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do gás do cenário.

COMPONENTE	% MOLAR
C1	
C2	
C3	
IC4	
NC4	
IC5	
NC5	
C6	
C7	
C8	
C9	
C10+	
CO ₂	
N ₂	

As demais condições necessárias para qualificação para injeção submarina já estão definidas neste documento, para cada via de aplicação. Casos específicos em que as condições definidas neste documento não se apliquem devem ser informadas pela Petrobras antes da qualificação.

5. TESTES DE QUALIFICAÇÃO

Deverão ser realizados testes específicos para cada cenário (injeção via umbilical na ANM, *downhole* ou via *gas lift*) conforme descrito na Tabela 2, respeitando-se os requisitos definidos neste documento para cada ensaio.

Alguns produtos podem apresentar alteração de cor e/ou turvação após terem sido submetidos a testes de qualificação, porém sem que estas alterações comprometam a sua eficácia. Portanto, estas características devem ser informadas após todos os ensaios e serão avaliados pela Petrobras, conforme cada caso.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 10 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Para a qualificação de produtos que necessitam de aprovação em teste de campo (desemulsificantes e melhoradores de escoamento), os testes de compatibilidade com materiais não metálicos (item 5.10), a depender do cenário, podem ser realizados após os testes de campo, devendo ser negociado com a Petrobras.

Tabela 2 - Testes de laboratório e cenários de injeção de produtos químicos.

TESTE	CENÁRIO		
	ANM	DOWNHOLE	GAS LIFT
estabilidade térmica a 4°C	E	E	E
estabilidade térmica a T _{max}	E	E	E
cold e hot stress test	E	E	X
estabilidade dinâmica	E	E	X
perda de solvente	E	E	X
solubilidade	I	I	I
viscosidade Patm e 4°C	E	E	E
viscosidade Patm e 40°C	I	I	I
viscosidade P _{max} e 4°C	E	E	E
densidade	I	I	X
corrosividade	E	E	E
compatibilidade com não metálicos	I	I	I
hidratos	E	E	E
teor de sólidos	E	E	X
I = informativo; E = eliminatório; X = não realizar o teste			

O fornecedor pode firmar um Termo de Acordo de Sigilo com o CENPES informando a composição completa do produto, permitindo a avaliação de compatibilidade de materiais não metálicos, baseado em dados de literatura. Somente nesta condição a realização do teste do item 5.10 será dispensada.

A Petrobras poderá solicitar outras informações relacionadas às propriedades dos produtos após os testes, conforme julgar necessário e para cada caso.

5.1. Estabilidade térmica

Alterações na estabilidade dos produtos podem ocorrer quando expostos a condições muito distintas, como por exemplo, a temperaturas altas (fundo do poço ou *topside*) e baixas (umbilical no trecho próximo a ANM). Por isso, deve ser realizado um teste de estabilidade térmica a 4°C e a T_{max} (capítulo 4), por um período mínimo de 30 dias, com acompanhamento visual e registro fotográfico das variações observadas no fluido após 7, 14, 21 e 30 dias, respectivamente.

Os testes devem ser realizados em recipiente de vidro com tampa, inertes ao produto químico, e levando-se em conta a resistência do material à temperatura do teste. Caso o produto ataque o vidro, deve ser utilizado outro material.

O produto não deve apresentar mudança de fases, formação de borras ou gelificação em relação à amostra original, até 14 dias de teste nas temperaturas especificadas. Caso estas alterações sejam observadas no período de 14 a 30 dias, a aprovação do produto será avaliada pela Petrobras de acordo com o cenário de aplicação. Os resultados devem ser apresentados conforme modelo da Tabela 3.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA				Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036				REV. J				
	CLIENTE: E&P								FOLHA: 11 de 41				
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA								GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ				
										PÚBLICO			

Tabela 3 – Modelo para apresentação dos resultados do teste de estabilidade térmica.

5.1 Estabilidade Térmica (30 dias) (apresentar fotos)																
	Turbidez				Borras				Separação de fases				Precipitação			
Dias →	7	14	21	30	7	14	21	30	7	14	21	30	7	14	21	30
4°C																
T _{max} °C																

Obs: Preencher com “S” para “sim”; “N” para “não” na linha referente à temperatura.

5.2. Cold stress test e Hot stress test

O *stress test* tem objetivo de avaliar a estabilidade dos produtos químicos em condição extrema. Este ensaio se propõe a realizar um *screening* com um aparato relativamente simples, porém fornecendo informações importantes acerca da robustez do produto para injeção submarina.

Neste teste, portanto, os produtos devem ser submetidos a ensaios em centrífuga com temperatura controlada, seguindo os requisitos da Tabela 4.

Tabela 4 – Especificações do *cold* e do *hot stress test*.

Aceleração	1.000 g
Temperatura de ensaio a frio	4 °C
Temperatura de ensaio a quente	80 °C
Duração do ensaio	168 h ^(a)

^(a) Não é necessário que sejam 168 horas ininterruptas, mas devem ser consecutivas.

Devem ser apresentadas fotos detalhadas antes e após o teste.

O produto será considerado reprovado se apresentar precipitado, borras ou aumento significativo de viscosidade.

Os resultados devem ser apresentados conforme modelo da Tabela 5.

Tabela 5 – Modelo para apresentação dos resultados do *cold stress test* e do *hot stress test*.

5.2 Cold and Hot Stress Test (1.000 g; 168 h) (apresentar fotos)				
	Turbidez	Borras	Separação de fases	Precipitação
4°C				
Outras alterações				
80 °C				
Outras alterações				

Obs: Preencher com “S” para “sim”; “N” para “não” na linha referente à temperatura. Preencher caso ocorram alterações distintas das destacadas na tabela em “outras alterações”.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 12 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPO	
		PÚBLICO	

5.3. Estabilidade dinâmica

O teste de estabilidade dinâmica simula as condições mais extremas nas quais o produto será submetido. Assim sendo, devem ser consideradas baixas velocidades, altas pressões, altas e baixas temperaturas.

O produto deve ser testado em *loop* fechado (Figura 10), passando por um banho frio e em seguida por um banho quente, de modo que atenda as especificações da Tabela 6. O teste deve ser realizado na pressão máxima informada no capítulo 4, não podendo ser menor do que a pressão mínima de teste informada na Tabela 6.

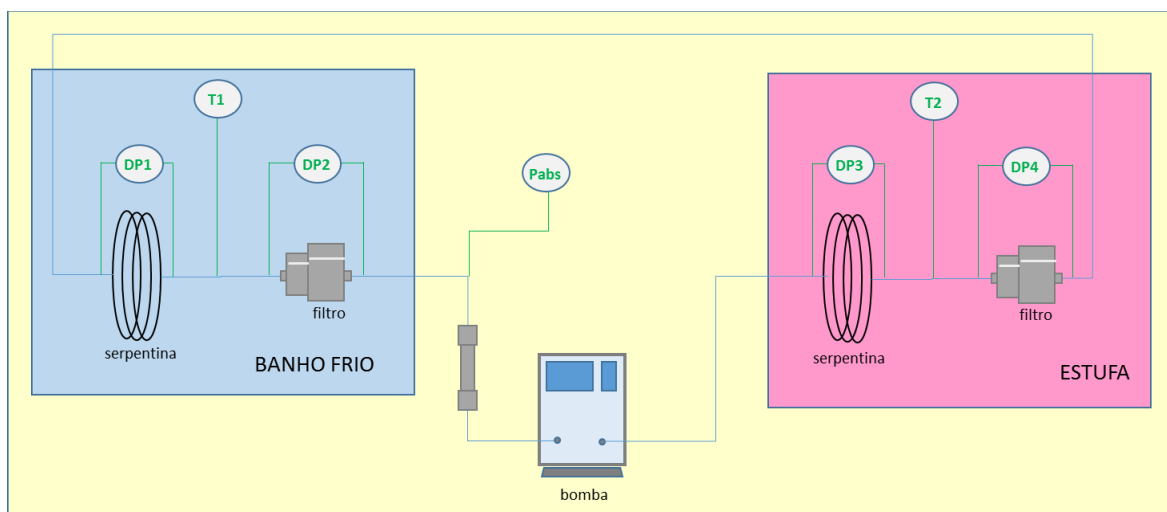


Figura 10 - Exemplo (esquema simplificado) de *loop* de teste de estabilidade dinâmica.

O *loop* de teste deve ter medição de diferencial de pressão (perda de carga - ΔP) em cada banho térmico. O comprimento mínimo da linha em cada banho deve ser igual a 6 m, sendo os primeiros 3 m para equalização da temperatura. O diâmetro da linha deve ser de 1/8". É aceitável que o segundo trecho de 3 m seja de 1/16". Dentro de cada banho devem ser instalados filtros com abertura máxima de 10 μm . Cuidados especiais devem ser tomados na limpeza do sistema toda vez que um novo produto for testado, de forma a impossibilitar a contaminação cruzada.

Tabela 6 - Especificações do *loop* para testes de estabilidade dinâmica.

Pressão mínima de teste (bar)	150 (em cenários com injeção na ANM) 150 (em cenários com injeção <i>downhole</i> , com pressão menor que 150 bar) 300 (em cenários com injeção <i>downhole</i> , com pressão acima de 150 bar)
Temperatura do banho frio (°C)	4
Temperatura do banho quente (°C)	T _{max} (capítulo 4)
Duração mínima do teste (h)	336
Vazão máxima de injeção (mL/min)	5

O diferencial de pressão (ΔP) deve ser registrado durante o teste de estabilidade dinâmica, observando-se o tempo necessário para estabilização do sistema. Deve-se gerar o gráfico do diferencial de pressão do teste ao longo do tempo. Ao final do ensaio, devem ser coletadas amostras do fluido para:

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 13 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
PÚBLICO				

- a) Observação visual;
- b) Ensaios de viscosidade conforme o item 5.6.1.1;
- c) Para os produtos sequestrante de H₂S, inibidor de incrustação, inibidor de corrosão, inibidor de asfaltenos, inibidor de parafinas, inibidor de hidrato e produtos combinados, deve ser realizado um teste de desempenho representativo do protocolo de qualificação da função química, de forma a comparar a eficiência do produto antes e depois do teste no *loop*. O critério de eficiência estabelecido para a função química deve ser mantido após o teste de eficiência dinâmica.

O produto será considerado aprovado caso não seja observado aumento do diferencial de pressão (ΔP) em qualquer ponto (filtros ou linhas), indicativo de degradação, e se não apresentar mudança de fases, formação de borras ou gelificação.

Os resultados devem ser apresentados conforme modelo da Tabela 7.

Tabela 7 - Modelo para apresentação dos resultados do teste de estabilidade dinâmica.

5.3 Estabilidade dinâmica (336 h; 4°C e T _{max}) (apresentar os gráficos)								
Pressão do teste (bar):								
	Banho frio				Banho quente			
	Linha		Filtro		Linha		Filtro	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Perda de carga (psi)								
Observações								
Aparência do produto ao final do teste	Mudança de fases		Borras		Gelificação			
	(sim/não) Inserir foto		(sim/não) Inserir foto		(sim/não) Inserir foto		(sim/não) Inserir foto	
Eficiência de inibição (%)	Antes do teste				Depois do teste			

Obs: Preencher com “S” para “sim”; “N” para “não” na linha referente à perda de carga. Preencher com ocorrências que tenham acontecido durante o teste em “observações”.

5.4. Perda de solvente

No serviço de injeção química via umbilicais existe a possibilidade de ocorrer o fenômeno da quebra de coluna, ou seja, formação de vácuo dentro do umbilical em eventos de interrupção de injeção do produto, ou mesmo quando a vazão de injeção for muito baixa. A quebra de coluna pode ocorrer tanto abaixo quanto acima da ANM, a depender das condições do poço, podendo haver evaporação de parte do solvente e consequente aparecimento de sólidos.

Portanto, este teste tem o objetivo de avaliar o impacto da perda de solvente nas propriedades dos produtos. A amostra deve ser submetida a um teste de evaporação por aquecimento, à pressão atmosférica, em um tubo capilar de vidro em forma de “U” conforme Figura 11. O teste deve ser realizado na temperatura máxima informada no capítulo 4 e seguindo os demais requisitos da Tabela 8.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 14 de 41
	QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
				PÚBLICO

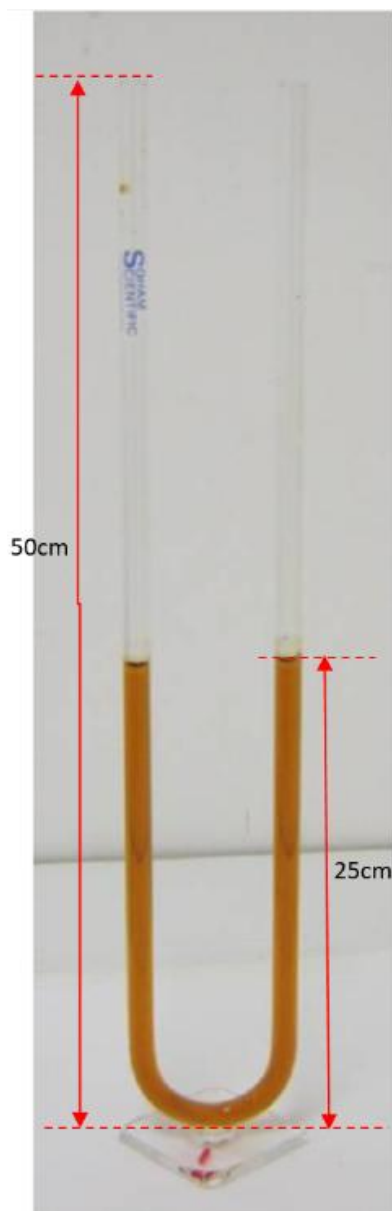


Figura 11 - Tubo em U para teste de perda de solvente. (SPE 154934 – *Qualification Procedure for continuous Injection of Chemicals in the Well – Method Development – 2012*).

Tabela 8 - Especificações do teste de perda de solvente.

Comprimento do tubo de vidro (cm)	50
Diâmetro do tubo (mm)	6 (diâmetro interno aproximadamente 4 mm)
Temperatura do ensaio (°C)	T _{max} (capítulo 4)
Duração do ensaio (h)	192

O tubo deve ser preenchido com o produto químico (líquido) suficiente para atingir uma altura de 25 cm. A perda de solvente deve ser avaliada pela diferença entre a altura inicial e a final na temperatura do ensaio. Devem ser fornecidas fotos detalhadas (em *zoom*) da interface do produto (menisco) e do fundo do tubo antes e após o teste.

O produto será considerado reprovado se apresentar precipitado, borras ou aumento significativo de viscosidade (observação visual). Os resultados devem ser apresentados conforme modelo da Tabela 9.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 15 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
PÚBLICO				

Tabela 9 – Modelo para apresentação dos resultados do teste de perda de solvente.

5.4 Perda de solvente (192 horas a T _{max} , °C, no tubo em "U") (apresentar fotos)			
Perda de solvente	_____ %		
Alterações	Precipitado	Borras	Aumento de viscosidade
Resultados			

Obs: Preencher com "S" para "sim"; "N" para "não" na linha referente a "resultados".

5.5. Compatibilidade com solventes

Deve ser realizado teste de solubilidade do produto com os solventes nas seguintes relações produto/solvente (% volume): 99/1, 90/10, 50/50, 10/90 e 1/99. Os testes devem ter duração de 24 h, nas temperaturas de 4°C e T_{max} (capítulo 4). Reportar as observações e o registro fotográfico, no mínimo, nos seguintes intervalos de tempo: imediato (0 h), 2 h e 24 h. Os produtos devem ser avaliados com os solventes adequados conforme o cenário de injeção (itens 5.5.1 e 5.5.2). O uso de metanol como solvente é proibido na Petrobras.

Para ser considerado compatível, o produto não poderá apresentar quaisquer alterações no aspecto que sejam visíveis a olho nu, como turvação, formação de precipitados, borras ou gomas.

Obs.: no teste na T_{max}, utilizar um recipiente que suporte pressão com o objetivo de evitar a vaporização do solvente.

Os resultados dos testes de compatibilidade com solventes devem ser apresentados conforme Tabela 10.

Tabela 10 – Modelo para apresentação dos resultados do teste de compatibilidade com solventes (24 h, 4°C e T_{max}).

5.5 Compatibilidade com solventes - ETANOL ANIDRO (umbilical e gas lift) - (apresentar fotos)													
	% volume	Turbidez			Borras			Separação de fases			Precipitação		
Tempo (h) →		0	2	24	0	2	24	0	2	24	0	2	24
4°C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													
T _{max} °C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA				Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036				REV. J			
	CLIENTE: E&P								FOLHA: 16 de 41			
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA								GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPO			
										PÚBLICO		

5.5 Compatibilidade com solventes - MEG (umbilical e gas lift) - (apresentar fotos)													
	% volume	Turbidez			Borras			Separação de fases			Precipitação		
Tempo (h) →		0	2	24	0	2	24	0	2	24	0	2	24
4°C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													
T _{max} °C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													
5.5 Compatibilidade com solventes - DIESEL MARÍTIMO (gas lift) - (apresentar fotos)													
	% volume	Turbidez			Borras			Separação de fases			Precipitação		
Tempo (h) →		0	2	24	0	2	24	0	2	24	0	2	24
4°C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													
T _{max} °C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													
5.5 Compatibilidade com solventes - TEG (gas lift) - (apresentar fotos)													
	% volume	Turbidez			Borras			Separação de fases			Precipitação		
Tempo (h) →		0	2	24	0	2	24	0	2	24	0	2	24
4°C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													
T _{max} °C	99/1												
	90/10												
	50/50												
	10/90												
	1/99												
Observações													

Obs: Preencher com “S” para “sim”; “N” para “não” na linha de cada proporção. Na linha “observações” colocar quaisquer comentários que forem necessários para o entendimento dos resultados.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 17 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	PÚBLICO

5.5.1. Para cenários de injeção via umbilical na ANM e *downhole*

No caso da injeção via umbilical na ANM ou *downhole*, o fornecedor deve indicar qual o solvente a ser utilizado para a limpeza do umbilical.

O solvente mais comum disponível nas plataformas é o etanol anidro, seguido do MEG. Portanto, esses solventes devem ser testados. O produto deve ser compatível com pelo menos um solvente em todas as proporções de mistura.

Na ausência do atendimento a esse requisito, a Petrobras avaliará a proposição de solvente alternativo, que deverá ser indicado pelo fabricante, sendo que este deve prevenir a formação de hidratos e deve ser de fácil obtenção no mercado.

5.5.2. Para cenários de injeção via *gas lift*

No caso da injeção via *gas lift* o objetivo é avaliar a compatibilidade do produto com líquidos comumente encontrados no interior da linha, que são: o etanol anidro, o MEG, o TEG e o diesel marítimo. Portanto, para qualificação nesta via, esses solventes deverão ser testados.

O produto deve ser compatível com etanol anidro em todas as proporções de mistura. Adicionalmente, devem ser apresentados os resultados de compatibilidade com MEG, TEG e diesel marítimo para avaliação da Petrobras.

5.6. Escoamento – viscosidade e massa específica

Os testes a seguir devem ser realizados tanto com o produto novo quanto com o produto usado (final) resultante do teste de estabilidade dinâmica (item 5.3).

5.6.1. Viscosidade

5.6.1.1. Deve ser apresentado o perfil de viscosidade em três taxas de cisalhamento nas temperaturas de 4°C e 40°C, conforme a norma ISO 3219. Este perfil pode ser traçado em um único teste, mantendo-se a temperatura e variando-se a taxa de cisalhamento.

A viscosidade do produto deve ser menor ou igual a 100 mPa.s a 4 °C.

5.6.1.2. Deve também ser fornecido o perfil de viscosidade com a pressão até a $P_{\max}$ definida para o cenário de teste (capítulo 4), na temperatura de 4°C, preferencialmente nas mesmas taxas de cisalhamento dos testes do item 5.6.1.1. Este perfil também pode ser traçado em um único teste. Caso o produto não tenha apresentado variação de viscosidade com a taxa de cisalhamento à pressão atmosférica (comportamento Newtoniano), o teste pode ser realizado em apenas uma das taxas de cisalhamento utilizada no item 5.6.1.1. Caso $P_{\max}$ seja maior que 400 bar, o teste poderá ser realizado na pressão de 400 bar. A pressurização da célula pode ser realizada com gás inerte, como por exemplo o nitrogênio.

A viscosidade do produto deve ser menor ou igual a 100 mPa.s a 4 °C.

Os resultados dos testes de viscosidade devem ser apresentados conforme a Tabela 11.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 18 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
PÚBLICO				

Tabela 11 - Modelo para apresentação dos resultados do teste de viscosidade.

5.6 Escoamento - Viscosidade (anexar gráficos)							
		Viscosidade do Produto Virgem (mPa.s)			Viscosidade do Produto envelhecido (mPa.s)		
Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}^{-1}$) (a) →							
Pressão atmosférica	4 °C (b)						
	40 °C						
400 bar ou P _{max}	4 °C						
Classificação		() Newtoniano			() Não Newtoniano		

(a) Inserir os valores das três taxas de cisalhamento aplicadas na determinação da viscosidade. Assinalar com um "X" se o produto tem comportamento newtoniano ou não-newtoniano.

(b) O valor informado deve estar coerente com o especificado no Certificado de Análise (CoA) do produto.

5.6.2. Massa específica

Deve ser informado o perfil de massa específica com a temperatura (mínimo de 3 temperaturas, desde que uma delas seja a 4 °C) à pressão atmosférica.

Os resultados de massa específica devem ser apresentados conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Modelo para apresentação dos resultados de massa específica.

5.6 Escoamento – Massa específica			
Temperatura (a)	4 °C	_____ °C	_____ °C
Massa específica (g/cm³)			

(a) Preencher as demais temperaturas associadas aos valores de massa específica do produto.

5.7. Corrosividade

5.7.1. Para cenários de injeção via umbilical na ANM e downhole

Deve ser realizado teste de corrosividade com os materiais metálicos e condições apresentados na Tabela 13 e no capítulo 4 conforme ASTM G31 (*Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*).

Tabela 13 - Materiais metálicos para testes de corrosividade (ANM e downhole).

MATERIAL	T (°C)
Aço carbono de baixa resistência (ex. ASTM A36) (a)	40
Aço inox AISI 316L	T _{max} (capítulo 4)
L-80-Cr13 (ou aço inox AISI 410)	T _{max} (capítulo 4)

(a) A taxa de corrosão uniforme (perda de massa) do aço carbono deve ser apresentada apenas para informação e não deve ser aplicada como critério de aprovação do produto.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 19 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	PÚBLICO

Cada material deve ser testado pelo menos em triplicata, sendo que as amostras devem estar totalmente imersas no produto, acondicionadas em um recipiente inerte lacrado. A duração dos testes deve ser de 30 dias. Estes materiais não devem apresentar ataque localizado (pites) com profundidade superior a 0,025 mm.

A Petrobras poderá solicitar que outros materiais sejam testados a depender do projeto.

Os resultados dos testes de corrosividade devem ser apresentados conforme a Tabela 16.

5.7.2. Para cenários de injeção via *gas lift*

Deve ser realizado teste de corrosividade gravimétrico (perda de massa) com base na ASTM G31 (*Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*) utilizando materiais metálicos e critérios de aceitação apresentados na Tabela 14 e no capítulo 4.

Tabela 14 - Materiais metálicos para testes de corrosividade (*gas lift*).

MATERIAL	CRITÉRIO
P-110	Perda de massa < 0,025 mm/a
Aço inox SS 316L	Ataque localizado (pites) com profundidade < 0,025 mm.

Cada material deve ser testado separadamente pelo menos em duplicata, sendo que as amostras devem estar totalmente imersas no produto químico puro acondicionado em um recipiente desaerado previamente por 30 min e pressurizado a 30 psi_g (45 psi_a) com gás contendo 100 % mol/mol de CO₂. O teste deve ser realizado na T_{max} (capítulo 4). A duração dos testes deve ser de 5 dias. Devem ser apresentadas além dos resultados (Tabela 16), fotos dos corpos-de-prova antes e após o ensaio.

Adicionalmente aos testes de corrosividade, devem ser apresentados os valores de medições do pH (a 20°C) do produto puro e da fase aquosa de uma mistura de 10% do produto químico em água destilada. Caso o pH medido seja menor que 6,0 em uma das duas condições, o produto deverá ser avaliado quanto à corrosividade em meio de *packer fluid*.

A Petrobras poderá solicitar que outros materiais metálicos sejam testados e/ou faça ajustes nos critérios apresentados na Tabela 14, a depender do projeto. Para sistemas antigos, é possível que o material da armadura seja aço inox SS 314.

5.7.2.1. Testes de corrosividade em meio de *packer fluid*

Nesta condição somente o material P-110 deve ser testado nos seguintes meios líquidos:

- 100 % da solução sintética do *packer fluid*, conforme descrito na Tabela 15;
- 50 % da solução sintética do *packer fluid* conforme descrito na Tabela 15 e 50 % de produto químico;
- 100 % do produto químico.

O pH de cada solução e o aspecto visual deve ser medido e registrado (avaliar separação de fases, formação de resíduos etc.), respectivamente, antes e após o teste.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 20 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Tabela 15 - Composição do *packer fluid* sintético para testes de corrosividade.

Cloreto de sódio	24 % em massa
Bissulfito de sódio	200 ppm
Glutaraldeído	200 ppm
Soda cáustica (solução a 25%)	Até pH = 8
Água destilada	-

A duração do ensaio é de 5, 15 e 30 dias: se após 5 dias a taxa de corrosão dos testes com os meios líquidos b) e c) for menor do que a taxa de corrosão obtida no teste com o meio líquido a), ou as taxas de corrosão em todos os meios forem inferiores a $0,10 \pm 0,04$ mm/ano, finalizar o ensaio (não é necessário testar com 15 e 30 dias). Caso o critério não seja atendido, avaliar o resultado do teste após 15 dias. Se o critério for atendido, finalizar o ensaio. Caso o critério ainda não seja atendido, o meio líquido que tiver apresentado taxa de corrosão maior do que a) deve ser testado novamente pelo período de 30 dias, devendo apresentar taxa de corrosão inferior a $0,10 \pm 0,04$ mm/ano.

Os resultados dos testes de corrosividade em meio de *packer fluid* devem ser apresentados conforme a Tabela 16.

Tabela 16 - Modelo para apresentação dos resultados dos testes de corrosividade.

5.7 Corrosividade					
5.7.1 Corrosividade (30 dias) – umbilical na ANM e <i>downhole</i> (apresentar fotos)					
Material	Temperatura (°C)	Resultado	Limite	Unidade	
Aço carbono ____	40		-	mm/ano	
AISI 316L	T _{max}		0,025 ^(a)	mm	
L80-Cr13 (ou AISI 410)	T _{max}		0,025 ^(a)	mm	
^(a) profundidade de pite					
5.7.2 Corrosividade (5 dias) – <i>gas lift</i> (apresentar fotos)					
Material	Temperatura (°C)	Resultado	Limite	Unidade	
P-110	T _{max}		0,025	mm/ano	
AISI 316L	T _{max}		0,025 ^(a)	mm	
^(a) profundidade de pite					
5.7.2.1 Corrosividade P-110 em <i>packer fluid</i> (se pH < 6,0) – <i>gas lift</i> (apresentar fotos)					
Meio líquido	pH	Separação de fases	resíduos	mm/ano (15 d)	mm/ano (30 d)
a) 100 % solução <i>packer fluid</i>					
b) 50 % <i>packer fluid</i> + 50 % produto					
c) 100 % produto					
Limite (15 d) →		< a) ou 0,10 ± 0,04 mm/ano			
Limite (30 d) →		0,10 ± 0,04 mm/ano			

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 21 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPO PÚBLICO	

5.8. Hidratos

Hidratos de gás são sólidos cristalinos que se formam quando água e pequenas moléculas (como metano, etano, propano e dióxido de carbono) se encontram em condições adequadas de pressão e temperatura. A Figura 12 ilustra as curvas de equilíbrio de formação de hidratos geradas em um simulador termodinâmico comercial (PVTsim Nova 6.0), considerando a composição de dois fluidos diferentes: metano puro e um gás natural. A região à esquerda destas curvas representa as condições de estabilidade dos hidratos de gás que também é conhecida como “envelope de hidratos”. À direita das curvas os hidratos não são estáveis, e os fluidos são compostos por gás e água.

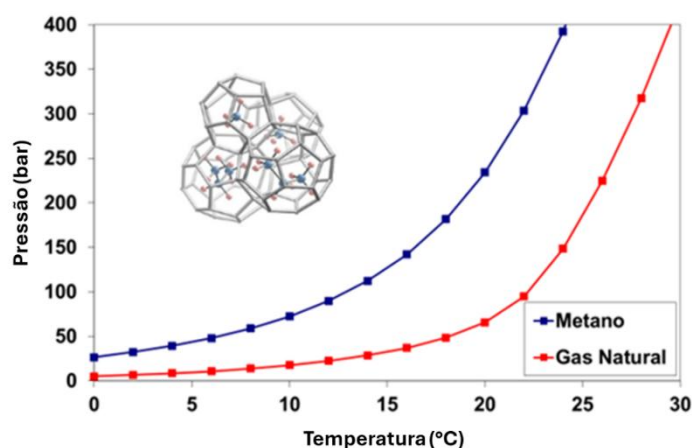


Figura 12 - Curvas de equilíbrio de formação de hidratos para diferentes fluidos: metano puro (curva azul) e um gás natural com vários componentes (curva vermelha). A região à esquerda destas curvas representa as condições de estabilidade dos hidratos de gás e é conhecida como “envelope de hidratos”.

A formação destes sólidos em diferentes pontos do sistema de produção de petróleo é de grande preocupação operacional, pois podem bloquear o escoamento de fluidos causando perdas de produção e dispêndios com procedimentos de remoção. A Figura 13 ilustra um plugue de hidratos de gás natural formado em uma linha de escoamento de gás da Petrobras.



Figura 13 - Hidrato de gás natural recebido em plataforma da Petrobras.

Observando-se a Figura 13 fica claro que a formação de bloqueios por hidratos é um grande problema associado à produção de petróleo, e por isso deve ser evitada. Procedimentos de prevenção são realizados com esta finalidade e muitas vezes incluem o uso de produtos químicos como álcoois e glicóis. Álcoois e glicóis são exemplos de inibidores termodinâmicos de hidratos e inibem a sua formação deslocando a

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 22 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

curva de equilíbrio para a esquerda, em um diagrama PxT. O deslocamento é proporcional à concentração e se utilizados na concentração correta podem inibir a formação de hidratos em todo um sistema de produção.

A Figura 14 ilustra as condições de pressão e temperatura características de um determinado sistema de produção (linha preta grossa) e o efeito da adição de diferentes concentrações de um inibidor termodinâmico. A curva identificada com "0% MeOH" representa a curva de equilíbrio de hidratos considerando a composição dos fluidos que estão escoando neste sistema de produção. Verifica-se, então, que uma grande extensão deste sistema de produção encontra-se à esquerda desta curva de equilíbrio, ou seja, dentro do envelope de hidratos. A adição crescente de metanol (MeOH) ao sistema provoca o deslocamento gradual das curvas de equilíbrio para a esquerda (linhas tracejadas), até que, na presença de 30% de metanol, o sistema se encontra completamente à direita da curva de equilíbrio de hidratos. Ou seja, todo o sistema escoou fora das condições de estabilidade dos hidratos.

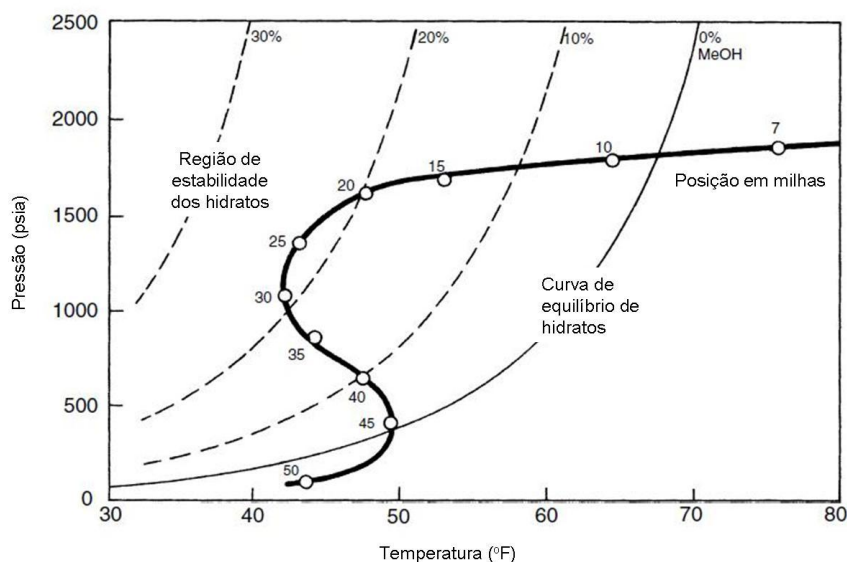


Figura 14 - Condições de pressão (P) e temperatura (T) de um sistema de produção (linha preta grossa). Curvas de equilíbrio de hidratos dos fluidos escoando neste sistema de produção sem metanol (linha cheia identificada com 0% MeOH) e na presença de quantidades crescentes de metanol (linhas tracejadas). (Adaptado de E.D. Sloan Jr, C. Koh, Clathrate hydrates of natural gases, CRC press, 2007.)

Considerando o cenário de injeção de produtos químicos via umbilical, há possibilidade de migração de gás da coluna de produção para dentro do umbilical, principalmente em situações de parada de produção. Assim, para que não haja o bloqueio do fluxo no umbilical pela formação de hidratos, o produto químico que ali se encontra deve estar inibido. Esta inibição atemporal é atingida quando o produto químico não contém água (teor menor ou igual a 0,50 % massa de H₂O), ou quando a água presente na formulação está inibida termodinamicamente em relação à formação de hidratos, ou seja, está inibida com um inibidor termodinâmico. A inibição termodinâmica é imprescindível para esta aplicação, e protege a interrupção do fluxo pelo umbilical para qualquer tempo de contato entre o gás da formação e o produto químico presente no umbilical.

Para produtos injetados via *gas lift*, o produto químico entra em contato com o gás, que pode promover uma vaporização do solvente imediatamente no ponto da injeção do produto, já que a velocidade do gás é muito superior à do líquido. Assim, a quantidade de inibidor de hidratos presente no produto deve ser suficiente para, mesmo após a vaporização de inibidor para a fase gasosa, garantir que não haverá

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 23 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

formação de hidratos em decorrência da quantidade de água presente na formulação do produto. Além disso, em sistemas de *gas lift* que possuem equipamentos submarinos que proporcionam restrições ao escoamento do gás, como ocorre com as válvulas *choke* dos manifolds submarinos de *gas lift*, os produtos químicos injetados experimentam temperaturas muito baixas, a jusante da restrição, exigindo uma maior concentração de inibidor termodinâmico de hidratos.

Portanto, o produto químico será submetido a condições de pressão e temperatura distintas, conforme o cenário de aplicação do produto químico. A pressão denominada como “pressão do cenário” e a respectiva “temperatura do cenário”, determinadas na Tabela 17, variam em função da via de aplicação do produto químico. Neste item referente a Hidratos, as siglas para estas variáveis de referência são, respectivamente, “P_{cen}” e “T_{cen}”. A “temperatura do cenário” é utilizada como referência à expectativa de menor temperatura do cenário de aplicação, enquanto a “pressão do cenário” corresponde à maior pressão esperada para o cenário. O produto químico estará sujeito a estas condições de temperatura e pressão, simultaneamente, quando aplicado no cenário. Portanto, o resultado da sua temperatura de formação de hidratos sob a pressão do cenário deve ser inferior à temperatura do cenário, garantindo que não ocorrerá a formação de hidratos. A Petrobras deve informar o cenário de aplicação ao fornecedor do produto químico.

Tabela 17 - Pressão e Temperatura dos cenários para diferentes vias de aplicação do produto químico.

Via de aplicação do produto químico	Pressão do cenário “P _{cen} ” [bar.g]	Temperatura do cenário “T _{cen} ” [°C]
<i>Gas lift</i> com manifold submarino de <i>gas lift</i>	100	- 15
	500	4
<i>Gas lift</i> satélite	500	4
Umbilical	500	4

Desta forma, para garantir que o produto químico esteja inibido para a formação de hidratos, é necessário classificá-lo como pertencente a um dos quatro grupos expostos na Figura 15.

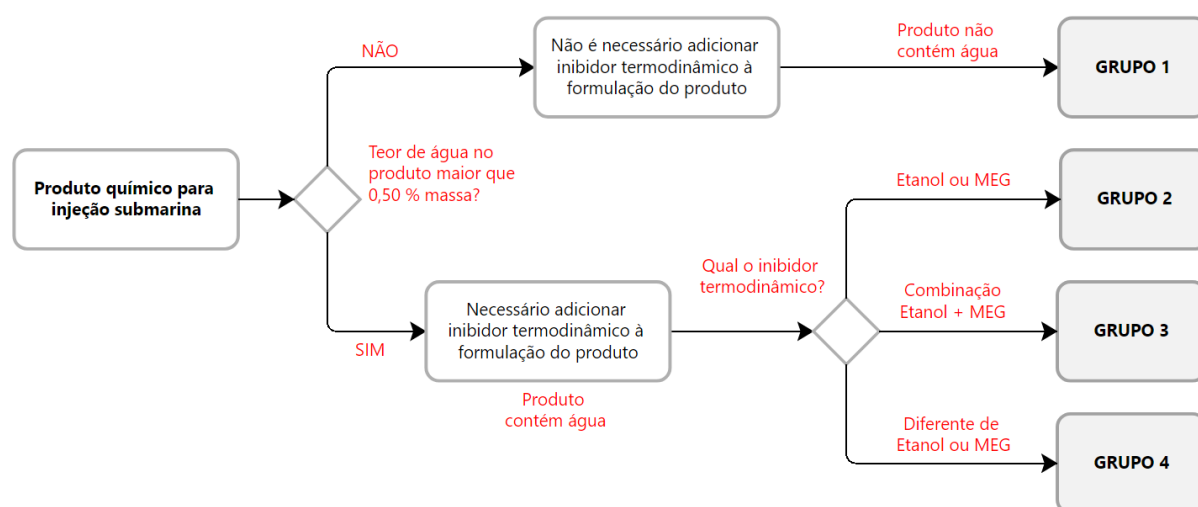


Figura 15 - Fluxograma esquemático de classificação do produto químico em relação à inibição de formação de hidratos.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 24 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
PÚBLICO				

Assim, se o produto contém água (Grupos 2, 3 e 4), a formulação do mesmo deve conter também uma quantidade mínima de inibidor termodinâmico de hidratos proporcional à quantidade máxima de água contida no produto químico.

A classificação do produto em relação à inibição de formação de hidratos deve ser apresentada no relatório do fornecedor conforme a Tabela 18.

Tabela 18 - Modelo para apresentação da classificação do produto químico em relação à inibição de formação de hidratos.

5.8 Hidratos - Classificação do produto em relação à inibição de formação de hidratos			
() Grupo 1 Produto não contém água na formulação ^(a)	() Grupo 2 Inibição termodinâmica por ETANOL ou por MEG	() Grupo 3 Inibição termodinâmica pelo uso combinado de ETANOL + MEG	() Grupo 4 Produto com inibidor(es) termodinâmico(s) diferente(s) de ETANOL ou de MEG ^(b)

(a) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o limite máximo de água no produto (Grupo 1) deve ser menor ou igual a 0,50 % massa. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

(b) O uso de metanol, como inibidor termodinâmico alternativo, é proibido na Petrobras.

Caso não seja disponibilizada a composição do gás do cenário da Tabela 1 (capítulo 4), deverá ser considerada a composição do gás da Tabela 19 para a realização das simulações termodinâmicas previstas nos subitens 5.8.3 (Grupo 3) e 5.8.4 (Grupo 4).

Tabela 19 - Composição do gás do cenário quando não especificado na Tabela 1.

COMPONENTE	% MOLAR
CH ₄	70
C ₂ H ₆	15
C ₃ H ₈	15

5.8.1. Produto não contém água na sua formulação (Grupo 1)

Fazem parte desse grupo os produtos químicos sem adição de água na sua fabricação. Neste caso, não é necessário adicionar inibidor termodinâmico.

A tolerância permitida de água no produto químico do Grupo 1 é de, no máximo, 0,50 % massa, considerando a contaminação residual de umidade proveniente do pacote de solventes utilizados na formulação. Desta forma, o teor máximo de água admissível deve ser considerado no Certificado de Análise (CoA) para efeitos de verificação da qualidade.

Para os produtos classificados no Grupo 1, a informação deve ser apresentada no relatório do fornecedor conforme modelo da Tabela 18.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 25 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

5.8.2. Inibição termodinâmica por ETANOL ou por MEG (Grupo 2)

Caso o produto químico apresente água na sua formulação e apenas um dos inibidores termodinâmicos supracitados, etanol ou monoetilenoglicol (MEG), a concentração do inibidor de hidratos no produto químico deve atender às relações entre a massa do inibidor e a massa de água estabelecidas na Tabela 20, conforme via de aplicação.

Tabela 20 – Relação mássica mínima entre o inibidor termodinâmico de hidratos (Etanol ou MEG) e a água na formulação de produtos químicos do Grupo 2 (vide Figura 15).

Produtos que contêm água, inibidos por etanol ou MEG (Grupo 2)		
Via de aplicação do produto químico	Massa de inibidor de hidratos / massa de água	
	Etanol	MEG
<i>Gas lift</i>	4,0	1,9
Umbilical	2,4	1,3

A Tabela 20 foi construída com base em simulações termodinâmicas no simulador PVTsim. Neste caso, não são necessárias simulações ou ensaios para cada formulação, bastando que o produto atenda às relações mássicas que são solicitadas na Tabela 20.

Cabe destacar que as relações da Tabela 20 são relações numéricas absolutas, sem dimensão associada, pois correspondem ao resultado do quociente de unidades de medida de massa. Portanto, para obtê-las é necessário estabelecer a massa da água e a massa do inibidor de hidratos contidas em uma determinada massa de amostra do produto químico.

Para os produtos classificados no Grupo 2, as informações referentes à inibição de hidratos devem ser apresentadas, no relatório do fornecedor, conforme modelos da Tabela 18 e da Tabela 21.

Tabela 21 – Modelo para apresentação da avaliação de hidratos para produtos do Grupo 2 (vide Figura 15).

5.8 Hidratos	
5.8.2 Inibição termodinâmica por ETANOL ou por MEG (Grupo 2)	
Teor de água no produto (% massa) ^(a)	
Tipo do inibidor de hidratos no produto	() Etanol ou () MEG
Teor de inibidor de hidratos no produto (% massa) ^(b)	
Relação mássica Inibidor / Água	

^(a) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o valor informado corresponde ao limite máximo de água no produto. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

^(b) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o valor informado corresponde ao limite mínimo de inibidor de hidratos (Etanol ou MEG) no produto. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

Um exemplo ilustrativo é apresentado numericamente na Tabela 22.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 26 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Tabela 22 – Exemplo ilustrativo das massas mínimas de inibidor termodinâmico de hidratos (Etanol ou MEG) na formulação de produto químico do Grupo 2 (vide Figura 15).

Via de aplicação do produto químico	Relação mássica mínima (Massa inibidor de hidratos/Massa de água)		Teor de água no produto (% massa)	Teor do inibidor de hidratos	
	Etanol	MEG		Etanol (% massa)	MEG (% massa)
<i>Gas lift</i>	4,0	1,9	20	80	38
Umbilical	2,4	1,3	20	48	26

Observar que, no exemplo ilustrativo apresentado na Tabela 22, não há possibilidade da formulação do produto químico para a aplicação via *gas lift* utilizando-se etanol como inibidor de hidratos, pois o produto químico seria composto apenas de água (20 % massa) e etanol (80 % massa) e não conteria a matéria ativa funcional como sequestrante de H₂S, desemulsificante ou outras funções.

5.8.3. Inibição termodinâmica pelo uso combinado de ETANOL + MEG (Grupo 3)

Caso o produto químico apresente água na sua formulação e, simultaneamente, os dois inibidores termodinâmicos supracitados, etanol e monoetilenoglicol (MEG), é necessário realizar simulações termodinâmicas para identificar se a concentração da combinação de etanol e monoetilenoglicol (MEG) é suficiente para inibir a quantidade de água presente na formulação, pois não é viável a elaboração de uma tabela que reproduza todas as combinações das proporções mássicas entre etanol e MEG necessárias para a inibição da formação de hidratos. As simulações podem ser realizadas em simuladores comerciais disponíveis no mercado, como PVTsim e Multiflash.

Portanto, para produtos químicos pertencentes a este grupo, o fornecedor do produto químico deve utilizar um simulador termodinâmico computacional de uso comercial. O nome do simulador utilizado deve ser informado no relatório de testes do protocolo *subsea*.

A obtenção da temperatura de formação de hidratos, na pressão do cenário, exigirá como dados de entrada no simulador computacional a composição do gás, a composição da água, a proporção entre o gás e a água em contato e a pressão que estes componentes estarão sujeitos.

No simulador deve ser utilizada a água pura, isenta de sal e de qualquer outro componente, enquanto a composição do gás do cenário deve ser utilizada conforme os valores definidos na Tabela 1. Caso não seja disponibilizada a composição do gás do cenário na Tabela 1, deverá ser considerada a composição do gás definida na Tabela 19.

A proporção entre as quantidades de água e de gás deve ser estabelecida como proporção molar de 125:100, que corresponde a 125 mols de água para 100 mols de gás; ou na proporção mássica de 50 % para o quociente estabelecido entre a massa de água e a soma das massas de água e de gás ($M_{\text{Água}} / (M_{\text{Água}} + M_{\text{Gás}})$). Estas proporções são equivalentes quando utilizada a composição gasosa da Tabela 19.

A pressão utilizada no simulador deve ser a indicada na Tabela 17 correspondente ao cenário de aplicação do produto químico (capítulo 4). Quando aplicado no cenário, o produto químico estará sujeito a tais condições de temperatura e pressão do cenário, simultaneamente. Portanto, sob a pressão do cenário, o resultado obtido para a temperatura de formação de hidratos do produto químico deve ser inferior à temperatura do cenário, garantindo que não ocorrerá a formação de hidratos quando aplicado no cenário.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 27 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

As informações e os resultados obtidos referentes à inibição de hidratos do produto químico devem ser apresentadas, no relatório do fornecedor, conforme modelos da Tabela 18 e da Tabela 23.

Tabela 23 - Modelo para apresentação da avaliação de hidratos para produtos do Grupo 3 (vide Figura 15).

5.8 Hidratos	
5.8.3 Inibição termodinâmica pelo uso combinado de ETANOL + MEG (Grupo 3)	
Teor de água no produto (% massa) ^(a)	
Teor de etanol no produto (% massa) ^(b)	
Teor de MEG no produto (% massa) ^(b)	
Simulador termodinâmico utilizado	
Temperatura de formação de hidratos da água pura em contato com o gás do cenário (°C)	

(a) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o valor informado corresponde ao limite máximo de água no produto. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

(b) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o valor informado corresponde ao limite mínimo de inibidor de hidratos (Etanol e MEG) no produto. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

5.8.4. Produto com inibidor(es) termodinâmico(s) diferente(s) de ETANOL ou de MEG (Grupo 4)

Caso o produto químico apresente água na sua formulação e, pelo menos, um inibidor termodinâmico diferente de etanol ou de monoetilenoglicol (MEG), os simuladores comerciais não estão atualmente adequados para prever as curvas de equilíbrio de hidratos na presença destes inibidores termodinâmicos alternativos. Assim, para comprovar a inibição termodinâmica da água presente na formulação, é necessário realizar experimentos em laboratório para determinar a temperatura de formação de hidratos do produto químico, quando exposto a gases hidrocarbonetos sob a pressão estabelecida para o cenário correspondente à via de aplicação informada no capítulo 4, cujos valores estão na Tabela 17.

Exemplos de métodos experimentais utilizados para determinação das curvas de equilíbrio de hidratos, na presença de inibidores termodinâmicos alternativos, são apresentados no **Anexo A** com a utilização dos seguintes equipamentos: autoclaves, calorimetria e *rocking cell*.

Essa análise experimental deveria ser realizada com o gás do cenário (Tabela 1). Entretanto, é inexequível a realização da análise utilizando-se no laboratório um gás com a mesma composição do gás do cenário. Utiliza-se, portanto, o gás hidrocarboneto disponível no laboratório, cuja composição deve ser conhecida e informada pelo fornecedor no relatório de testes do protocolo *subsea*.

A utilização do gás do laboratório resultará na determinação da temperatura de formação de hidratos do produto químico em um valor numérico diferente do que seria obtido se o gás do cenário fosse utilizado no laboratório. Portanto, a temperatura experimental obtida em laboratório deve ser corrigida para o gás do cenário. Esta correção é importante para assegurar que o produto químico estará inibido durante a sua aplicação, quando exposto ao gás do cenário (Tabela 1) e submetido às condições de pressão e temperatura do cenário.

Essa correção deve ser realizada a partir de resultados obtidos por algum simulador termodinâmico comercial, cuja escolha deve ser informada pelo fornecedor no relatório de testes do protocolo *subsea* do produto químico conforme modelo da Tabela 24.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 28 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
PÚBLICO				

Tabela 24 – Modelo para apresentação da avaliação de hidratos para produtos do Grupo 4 (vide Figura 15).

5.8 Hidratos	
5.8.4 Produto com inibidor(es) termodinâmico(s) diferente(s) de ETANOL ou de MEG (Grupo 4)	
Teor de água no produto (% massa) ^(a)	
Descrição do(s) inibidor(es) termodinâmico(s) diferente(s) de ETANOL ou de MEG presente(s) no produto ^(c)	Nome do Inibidor 1: Teor (% massa) ^(b) :
	Nome do Inibidor 2: Teor (% massa) ^(b) :
	Nome do Inibidor 3: Teor (% massa) ^(b) :
	Nome do Inibidor 4: Teor (% massa) ^(b) :
Pressão do cenário utilizada	P _{cen} (bar.g):
Nome do simulador termodinâmico utilizado	
Temperatura da formação de hidratos da água pura, em contato com o gás do cenário, determinada por simulador termodinâmico	T.sim _{cen} (°C):
Temperatura da formação de hidratos da água pura, em contato com o gás do laboratório, determinada por simulador termodinâmico	T.sim _{lab} (°C):
Fator de correção (T.sim _{cen} – T.sim _{lab})	F _{corr} (°C):
Temperatura experimental de formação de hidratos do produto químico	T.exp _{pq} (°C):
Temperatura experimental corrigida de formação de hidratos do produto químico	T.corr _{pq} (°C):
Temperatura do cenário considerada como referência	T _{cen} (°C):

^(a) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o valor informado corresponde ao limite máximo de água no produto. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

^(b) Para efeitos de Verificação da Qualidade, o valor informado corresponde ao limite mínimo de inibidor de hidratos (Etanol e MEG) no produto. Tal valor deve ser especificado no Certificado de Análise (CoA).

^(c) O uso de metanol, como inibidor termodinâmico alternativo, é proibido na Petrobras.

A realização da simulação termodinâmica computacional exigirá as seguintes informações:

(a) Composição do gás

Para a composição gasosa, devem ser definidas duas composições gasosas distintas, sendo uma correspondente à composição do gás do laboratório e outra correspondente à composição do gás do cenário. A composição do gás do cenário deve ser utilizada conforme os valores definidos na Tabela 1. Caso não seja disponibilizada a composição do gás do cenário na Tabela 1, deverá ser considerada para o cenário a composição do gás definida na Tabela 19.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 29 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	PÚBLICO

(b) Composição da água

No simulador, deve ser utilizada a água pura, isenta de sal e de outros componentes.

(c) Proporção entre a água e o gás

A proporção entre as quantidades de água e de gás deve ser estabelecida como proporção molar de 125:100, que corresponde a 125 mols de água para 100 mols de gás; ou na proporção mássica de 50 % para o quociente estabelecido entre a massa de água e a soma das massas de água e de gás ($M_{\text{Água}}/(M_{\text{Água}} + M_{\text{Gás}})$). Estas proporções estabelecidas são equivalentes quando utilizada a composição gasosa da Tabela 19.

(d) Pressão do cenário

A pressão utilizada no simulador, pressão do cenário (P_{cen}), deve ser a indicada na Tabela 17, correspondente à via de aplicação do produto químico conforme informações do cenário de qualificação do capítulo 4.

Os resultados obtidos do simulador serão dois valores de temperatura de formação de hidratos para a água pura, sob a mesma pressão do cenário, sendo um valor quando utilizada a composição do gás do cenário ($T_{\text{sim}_{\text{cen}}}$) e outro valor quando utilizada a composição do gás do laboratório ($T_{\text{sim}_{\text{lab}}}$).

Utilizando-se estes dois resultados do simulador termodinâmico, é estabelecido o fator de correção (F_{corr}), equação 1, como a diferença entre as temperaturas de formação de hidratos da água pura, quando em contato com o gás do cenário ($T_{\text{sim}_{\text{cen}}}$) e quando em contato com o gás do laboratório ($T_{\text{sim}_{\text{lab}}}$), ambas sob a mesma pressão do cenário (P_{cen}).

$$F_{\text{corr}} = T_{\text{sim}_{\text{cen}}} - T_{\text{sim}_{\text{lab}}}$$

Equação 1

Onde:

F_{corr} é o fator de correção;

$T_{\text{sim}_{\text{cen}}}$ é a temperatura (°C) de formação de hidratos para água pura, na pressão do cenário (P_{cen}), utilizando a composição do gás do cenário;

$T_{\text{sim}_{\text{lab}}}$ é a temperatura (°C) de formação de hidratos para água pura, na pressão do cenário (P_{cen}), utilizando a composição do gás do laboratório.

Valores positivos do fator de correção (F_{corr}) indicam que o produto químico, quando exposto ao gás do cenário na pressão do cenário (P_{cen}), formará hidratos em temperatura mais elevada que a indicada pela análise laboratorial, sob a mesma pressão do cenário. Valores negativos de F_{corr} indicam o oposto.

A temperatura experimental da formação de hidratos do produto químico ($T_{\text{exp}_{\text{pq}}}$) deve ser obtida em laboratório, sob a pressão determinada na Tabela 17 para o cenário de aplicação, utilizando o gás disponível no laboratório e equipamentos do tipo reômetro ou autoclave, por exemplo. A escolha do equipamento, do método e do gás do laboratório deve ser pautada pela literatura técnico científica publicada, sendo de livre escolha pelo fornecedor do produto químico em análise. O relatório técnico deste ensaio experimental deve ser disponibilizado à Petrobras pela fornecedora do produto químico.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 30 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Esta temperatura experimental da formação de hidratos do produto químico ($T_{exp_{pq}}$) deve ser corrigida pelo fator de correção (F_{corr}). Desta forma, obtém-se a temperatura corrigida do produto químico ($T_{corr_{pq}}$) pela equação 2.

$$T_{corr_{pq}} = T_{exp_{pq}} + F_{corr} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$T_{corr_{pq}}$ é a temperatura corrigida do produto químico;

$T_{exp_{pq}}$ é a temperatura (°C) experimental de formação de hidratos do produto químico, na pressão do cenário (P_{cen});

F_{corr} é o fator de correção obtido pela equação 1.

O valor da temperatura corrigida para o produto químico ($T_{corr_{pq}}$) é então comparado ao valor da temperatura do cenário (T_{cen}).

A adequação do produto químico, neste critério de inibição da formação de hidratos, ocorrerá se a temperatura corrigida do produto químico ($T_{corr_{pq}}$) for inferior à temperatura crítica do cenário (T_{cen}), indicando que sob a pressão mais elevada prevista para o cenário (P_{cen}) e na menor temperatura prevista para o cenário (T_{cen}), o produto químico ainda estará acima da sua temperatura de formação de hidratos.

Portanto a classificação do produto químico como adequado pelo critério hidratos deve satisfazer a equação 3:

$$T_{corr_{pq}} < T_{cen} \quad \text{Equação 3}$$

O texto acima é resumido na aplicação do procedimento abaixo.

5.8.4.1. Determinar a temperatura de formação de hidratos da água pura na pressão do cenário (P_{cen}), utilizando a composição dos dois gases citados abaixo, adotando-se um simulador termodinâmico comercial, escolhido e informado pelo fornecedor no relatório de testes do protocolo *subsea* do produto químico.

- Gás do laboratório ($T_{sim_{lab}}$)
- Gás do cenário ($T_{sim_{cen}}$)

A composição do gás do cenário é indicada na Tabela 1 (capítulo 4) ou na Tabela 19, quando não especificado na Tabela 1.

A proporção estabelecida no simulador entre a água e o gás deve ser de 125 mols de água para 100 mols de gás, ou 50 % para o quociente entre a massa de água e a soma das massas de água e gás ($M_{Água}/(M_{Água} + M_{Gás})$).

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 31 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	
		PÚBLICO	

5.8.4.2. Calcular o fator de correção “F_{corr}”, conforme determinado abaixo.

$$F_{\text{corr}} = T_{\text{sim}_{\text{cen}}} - T_{\text{sim}_{\text{lab}}} \quad \text{Equação 1}$$

5.8.4.3. Em laboratório, obter experimentalmente a temperatura de formação de hidratos do produto químico sob a pressão do cenário (P.cen).

Essa temperatura obtida experimentalmente será denominada “T.exp_{pq}”.

Este experimento utilizará o gás hidrocarboneto disponível no laboratório, cuja composição deve ser informada. Neste texto, este gás é denominado “Gás do Laboratório”.

5.8.4.4. Determinar a temperatura corrigida da formação de hidratos do produto químico (T.corr_{pq}).

$$T_{\text{corr}_{\text{pq}}} = T_{\text{exp}_{\text{pq}}} + F_{\text{corr}} \quad \text{Equação 2}$$

5.8.4.5. O produto será considerado adequado pelo critério Hidratos ao satisfazer a relação abaixo.

$$T_{\text{corr}_{\text{pq}}} < T_{\text{cen}} \quad \text{Equação 3}$$

Para efeito ilustrativo, o fluxograma da Figura 16 resume o procedimento da análise laboratorial.

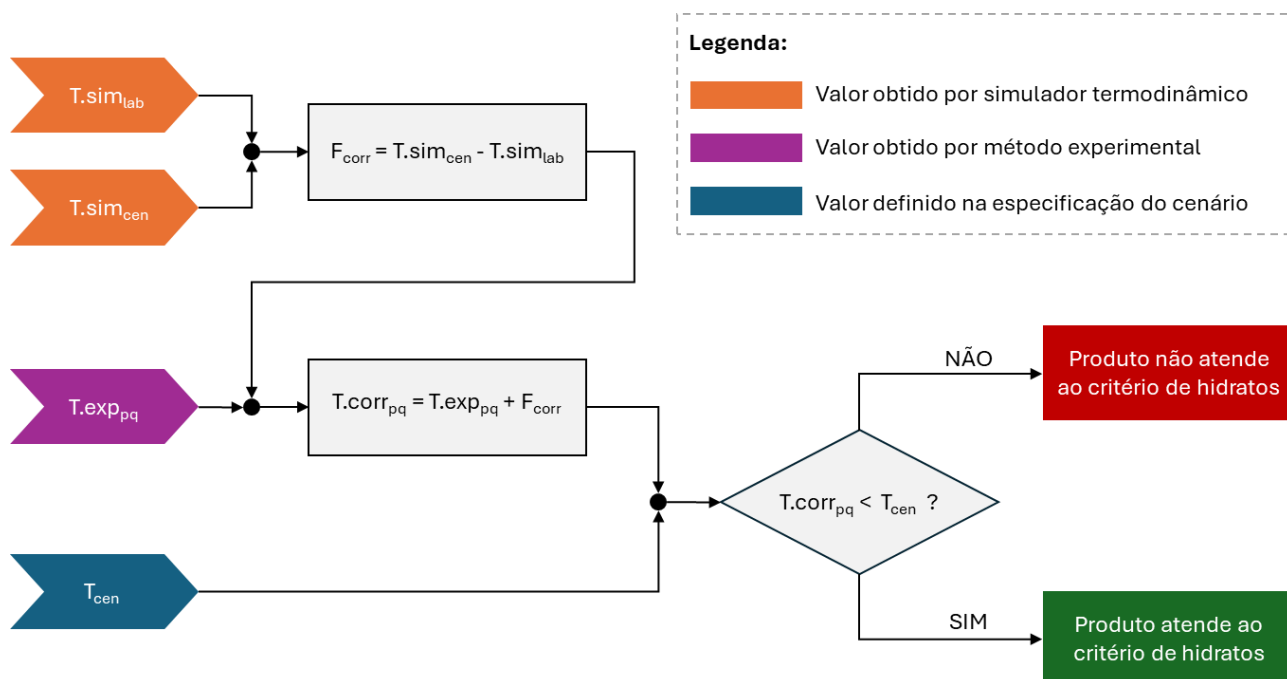


Figura 16 - Fluxograma resumido do procedimento de aceitação para os casos em que o produto químico apresente água na sua formulação e, pelo menos, um inibidor termodinâmico diferente de etanol ou de monoetilenoglicol (MEG).

A Tabela 25 apresenta valores hipotéticos, apenas para efeito ilustrativo, da análise de um produto químico que contém água e inibidor termodinâmico diferente de etanol e de MEG.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 32 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO

Tabela 25 – Exemplo hipotético ilustrativo da análise de um produto que contém água e inibidor termodinâmico diferente de etanol e de MEG.

Pressão do cenário utilizada	P _{cen} (bar.g): 350
Temperatura crítica do cenário	T _{cen} (°C): 0
Temperatura da formação de hidratos da água pura, em contato com o gás do cenário, determinada por simulador termodinâmico	T _{sim_cen} (°C): -6
Temperatura da formação de hidratos da água pura, em contato com o gás do laboratório, determinada por simulador termodinâmico	T _{sim_lab} (°C): -8
Fator de correção (T _{sim_cen} – T _{sim_lab})	F _{corr} (°C): +2
Temperatura experimental de formação de hidratos do produto químico	T _{exp_pq} (°C): -4
Temperatura experimental corrigida de formação de hidratos do produto químico	T _{corr_pq} (°C): -2
Temperatura do cenário considerada como referência	T _{cen} (°C): 0
T _{corr_pq} < T _{cen} ?	(X) Sim. Produto químico atende ao critério de Hidratos.
	() Não. Produto químico <u>não</u> atende ao critério de Hidratos.

A Figura 17 mais abaixo apresenta o gráfico PxT do exemplo hipotético ilustrativo apresentados na Tabela 25.

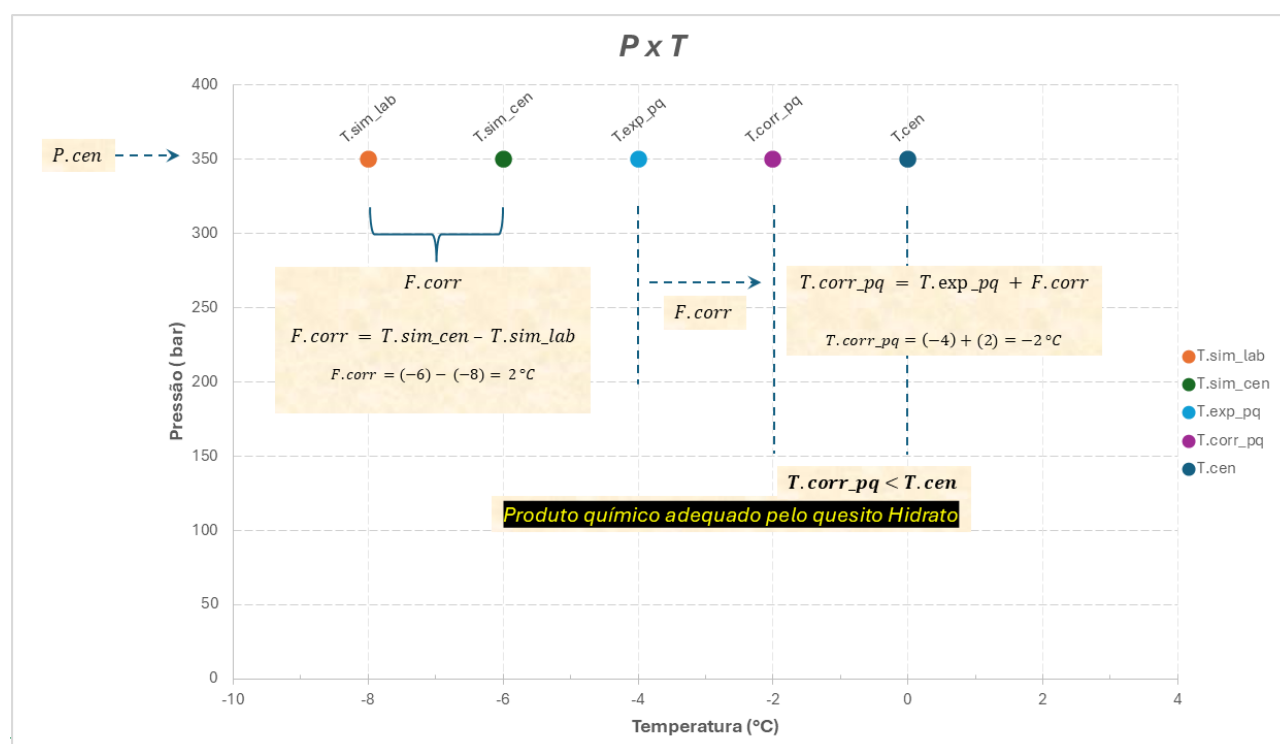


Figura 17 – Gráfico PxT hipotético dos valores da Tabela 25.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 33 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

5.9. Teor de sólidos

Os produtos devem atender a norma SAE AS4059 classe 8 B-F.

Os resultados do teor de sólidos devem ser apresentados conforme a Tabela 26.

Tabela 26 - Modelo para apresentação dos resultados de teor de sólidos.

5.9 Teor de sólidos	
Classe de limpeza SAE	

5.10. Compatibilidade com materiais não metálicos

A metodologia especificada a seguir é baseada no documento API 17TR6. A metodologia consiste em realizar ensaios de imersão (*ageing*) com corpos de prova para avaliações dimensionais, térmicas, ensaios de tração, dureza, variação de massa e volume e viscosidade inerente corrigida (VIC).

Utilizar para cada um desses ensaios as referências das Normas ISO 23936-1 (termoplásticos) e ISO 23936-2 (elastômeros).

Todos os materiais deverão ser testados para o tempo 0, ou seja, antes dos ensaios de imersão, para todos os parâmetros avaliados. Os ensaios de imersão devem ter a duração total de 90 dias, com retiradas intermediárias dos corpos de prova dos materiais poliméricos em 30 e 60 dias.

Os ensaios devem ser realizados em reatores independentes por tipo de fluido e de material. Os corpos de prova devem ser cuidadosamente dispostos dentro dos reatores de modo que não encostem uns nos outros e suas superfícies estejam igualmente expostas ao produto químico. Deve-se utilizar uma razão volume de fluido e área superficial de, no mínimo, 4 mL/cm². Deve haver renovação do fluido a cada 15 dias.

A temperatura dos ensaios de imersão deve ser conforme apresentado na Tabela 27. Não é necessário haver controle de pressão durante os testes. Pode ser utilizado gás inerte para pressurização dos sistemas ou utilizar condensadores, com intuito de evitar a perda de fluido por vaporização durante o teste.

As quantidades mínimas de corpos de prova para cada ensaio/análise estão descritas nas normas referenciadas na ISO 23936.

O fornecedor do produto químico deve considerar os materiais listados na Tabela 27 para a realização dos ensaios de compatibilidade, conforme o ponto de aplicação do produto.

A Petrobras poderá fornecer informações adicionais sobre os materiais desta tabela ou incluir mais materiais ou *grades* (tipos).

Os corpos-de-prova dos materiais termoplásticos podem ser fabricados por injeção ou usinagem a partir de placas/tubos extrudados, desde que, para cada material, o tipo de fabricação seja o mesmo para todos os testes do protocolo de qualificação. Não há restrições com relação ao método de fabricação dos corpos de prova dos elastômeros.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 34 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

As variações nas propriedades / parâmetros avaliados devem ser calculados e apresentados conforme os modelos da Tabela 28 a Tabela 30.

Especificamente para os tipos de poliamida da Tabela 27, devem ser realizadas também análises de Viscosidade Inerente Corrigida (VIC), conforme procedimentos descritos na Norma API 17TR2, na temperatura de 40°C. Caso a amostra de poliamida após imersão no produto químico não consiga ser solubilizada em meta-cresol para determinação da VIC, deve-se registrar essa informação no relatório técnico e apresentar os demais resultados conforme o modelo da Tabela 28.

Nos relatórios técnicos, devem constar os procedimentos/metodologias, informando os *grades* dos materiais testados (Tabela 27). Os resultados devem ser disponibilizados para a Petrobras e apresentados os valores obtidos como média, desvio-padrão ou IC (Intervalo de Confiança). Sugere-se a apresentação também dos dados brutos.

Além da apresentação dos testes, é necessário fornecer uma carta de compatibilidade do produto com a Poliamida avaliada e com o PVDF Kynarflex 2750.

Tabela 27 - Materiais Termoplásticos e Elastômeros típicos a serem testados para cada modo de injeção submarina.

Modo de Injeção	Grupo polimérico	Item do sistema de injeção	Família de materiais / material	Componente	Temperatura do teste (°C)
Umbilical downhole	Termoplásticos (Tabela 28 e Tabela 29)	Umbilical	PA -11 BESNO P40 TLO	Dutos e <i>liners</i>	40
		Linha de produção	PVDF Kynarflex 2750	Dutos e <i>liners</i>	40
	Elastômeros (Tabela 30)	MIQ	TFE/P ou FPM (informar o <i>grade</i>)	Selos	T _{max} ^(a)
Umbilical na ANM	Termoplásticos (Tabela 28 e Tabela 29)	Umbilical	PA -11 BESNO P40 TLO	Dutos e <i>liners</i>	40
		Linha de produção	PVDF Kynarflex 2750	Dutos e <i>liners</i>	40
Gas lift	Termoplásticos (Tabela 28 e Tabela 29)	Linha de <i>gas lift</i>	PA-11 BESNO P40 TLX, ou PA-11 BESNO P40 TL ou PA-12 VESTAMID NRG 1001	Dutos e <i>liners</i>	40
		Linha de produção	PVDF Kynarflex 2750	Dutos e <i>liners</i>	40
	Elastômeros (Tabela 30)	VGL	FKM Tipo 1	Selos	T _{max} ^(a)

^(a) T_{max} conforme capítulo 4; MIQ = mandril de injeção química; VGL = válvula de *gas lift*.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 35 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ
PÚBLICO				

Tabela 28 – Modelo para apresentação dos resultados dos testes de compatibilidade com materiais termoplásticos (dutos e *liners*).

5.10 Compatibilidade com materiais não metálicos – Termoplásticos (dutos e <i>liners</i>) / ISO 23936-1											
Componente:							Temperatura:				
Passa nos critérios da ISO 23936-1?											
Propriedade	Critério de aprovação	Novo Resultado	30 dias			60 dias			90 dias		
			Resultado	Passa?		Resultado	Passa?		Resultado	Passa?	
				Sim	Não		Sim	Não		Sim	Não
Comprimento (%)	0 - 2										
Massa (%)	± 5										
Tensão na ruptura (%)	± 20										
Deformação na ruptura (%)	± 30										
Módulo (MPa)	± 20										
Inspeção visual (incluir fotos e descrever alterações, se houver)											

Obs: na linha “componente” preencher com a descrição do material conforme Tabela 27. Nas colunas “resultado” preencher com o valor do resultado de cada propriedade. Assinalar com um “X” na coluna “sim” ou “não” conforme o resultado passar (sim) ou não passar (não) nos critérios da ISO 23936-1.

Tabela 29 – Modelo para apresentação dos resultados dos testes de compatibilidade com materiais termoplásticos (selos).

5.10 Compatibilidade com materiais não metálicos – Termoplásticos (selos) / ISO 23936-1											
Componente:							Temperatura:				
Passa nos critérios da ISO 23936-1?											
Propriedade	Critério de aprovação	Novo Resultado	30 dias			60 dias			90 dias		
			Resultado	Sim	Não	Resultado	Sim	Não	Resultado	Sim	Não
Volume (%)	+ 5 - 1										
Tensão na ruptura (%)	± 50										
Deformação na ruptura (%)	± 50										
Módulo (MPa)	± 50										
Inspeção visual (incluir fotos e descrever alterações, se houver)											

Obs: na linha “componente” preencher com a descrição do material conforme Tabela 27. Nas colunas “resultado” preencher com o valor do resultado de cada propriedade. Assinalar com um “X” na coluna “sim” ou “não” conforme o resultado passar (sim) ou não passar (não) nos critérios da ISO 23936-1.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA		Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P			FOLHA: 36 de 41
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA			GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO

Tabela 30 – Modelo para apresentação dos resultados dos testes de compatibilidade com elastômeros.

5.10 Compatibilidade com materiais não metálicos – Elastômeros / ISO 23936-2											
Componente:						Temperatura:					
Passa nos critérios da ISO 23936-2?											
Propriedade	Critério de aprovação	novo	30 dias		60 dias			90 dias			
		Resultado	Resultado	Sim	Não	Resultado	Sim	Não	Resultado	Sim	Não
Dureza (unidades)	+10 / -20 (+5 / -20) (a)										
Variação de volume (%)	+25 / -5										
Módulo (%)	± 50										
Deformação na ruptura (%)	± 50										
Tensão na ruptura (%)	± 50										
Módulo (%)	± 50										
Inspeção visual (incluir fotos e descrever alterações, se houver)											

(a) Quando a dureza inicial é 90 Shore A.

Obs: na linha “componente” preencher com a descrição do material conforme Tabela 27. Nas colunas “resultado” preencher com o valor do resultado de cada propriedade. Assinalar com um “X” na coluna “sim” ou “não” conforme o resultado passar (sim) ou não passar (não) nos critérios da ISO 23936-2.

6. RELATÓRIO

O fornecedor de produtos químicos deve apresentar relatório com os resultados dos testes relacionados nesta Especificação Técnica para a função química que deseja qualificar, conforme a via de aplicação definida pela Petrobras. Além dessas informações, o relatório deve conter, no mínimo:

- Identificação do responsável técnico pela realização dos ensaios;
- Dados da instituição responsável pela execução dos ensaios;
- Data de emissão do relatório;
- Detalhes dos testes e fotos conforme descritos nos itens anteriores.

Todas as tabelas de apresentação de resultados estão descritas no item 5.

Caberá à Petrobras avaliar o relatório de resultados do fornecedor e verificar se todas as exigências desta ET foram atendidas.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 37 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

ANEXO A – MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DO PONTO DE EQUILÍBRIO DE HIDRATOS

Para determinar experimentalmente as condições de equilíbrio de hidratos, conforme solicitado no item 5.8.4, alguns métodos experimentais podem ser utilizados. Dentre eles pode-se citar os que utilizam os seguintes equipamentos:

- Autoclaves
- Microcalorímetros
- *Rocking-cells*

Os itens a seguir descrevem algumas metodologias experimentais que podem ser utilizadas nestes equipamentos.

A.1. Autoclaves

Autoclaves são vasos de pressão, com volumes internos diversos, capazes de operar em alta pressão e podem ser utilizados para determinar experimentalmente as condições de equilíbrio da formação de hidratos. Para isso, o equipamento deve possuir sensores de pressão e temperatura para que estes parâmetros sejam controlados e registrados. O equipamento também deve estar adequado a operar nas condições de pressão e temperatura citadas nos itens anteriores e devem possuir um sistema de agitação (Figura A.1) para melhorar o contato entre as fases líquidas e gasosas. O volume interno das autoclaves comerciais geralmente varia entre 50 mL e 500 mL e as pressões máximas de operação podem atingir valores de até 1000 bar. O material do equipamento deve ser tal que possa trabalhar com hidrocarbonetos, CO₂ e soluções salinas, por exemplo.

O controle da temperatura pode ser feito através da circulação de fluidos por uma camisa posicionada ao redor do corpo do vaso, como mostra o exemplo da Figura A.1. Os fluidos geralmente são soluções aquosas de álcoois ou glicóis. O banho termostático deve ser capaz de resfriar os fluidos (incluindo as temperaturas negativas) e promover aquecimento e resfriamento em taxas controladas.

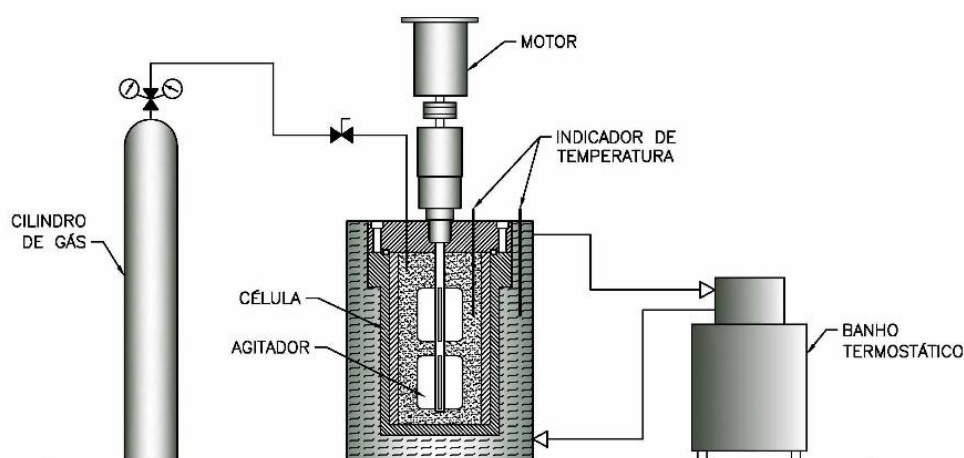


Figura A.1 - Exemplo de autoclave instrumentada com sensores de temperatura e pressão, motor para agitação interna, banho termostático para controle da temperatura e cilindro contendo o gás de teste. Um computador acoplado ao sistema registra e controla todo o teste (não mostrado na figura).

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 38 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

Um dos procedimentos experimentais mais utilizados para tal determinação é o método isocórico. Neste método, os fluidos adicionados à autoclave ficam isolados do meio externo durante todo o teste, e as variações de pressão decorrentes da variação de temperatura e da formação de hidratos são registrados e analisados.

A Figura A.2 ilustra a obtenção do ponto de equilíbrio da formação de hidratos de determinado sistema, utilizando-se uma autoclave e o método isocórico. Neste experimento, obteve-se como resultado o ponto PT indicado pela seta vermelha: é o ponto onde as curvas PxT de resfriamento e aquecimento se encontram. Verifica-se também, na Figura A.2, que a temperatura mínima do resfriamento é bem inferior à temperatura de equilíbrio do sistema em estudo (seta vermelha). Isso porque é necessário entrar no envelope de hidratos para promover e acelerar a formação destes, sabendo-se que há uma cinética intrínseca de cristalização. É possível observar, por exemplo, que foi necessário resfriar muito o sistema em estudo na Figura A.2 para que a formação de hidratos fosse observada (curva azul da Figura A.2). Mas, apesar disso, para considerar a estocasticidade da nucleação de cristais de hidratos, considera-se como ponto de equilíbrio o ponto onde os hidratos deixam de existir durante o aquecimento lento do sistema (indicado pela seta vermelha).

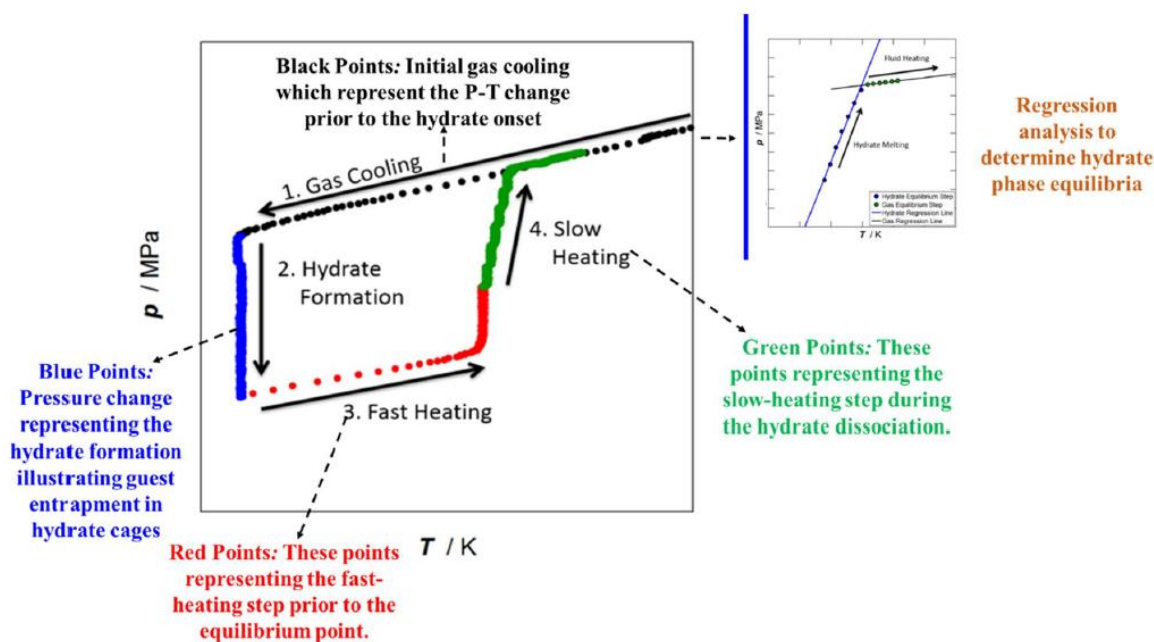


Figura A.2 - Teste de identificação da condição de equilíbrio de hidratos pelo método isocórico. A seta vermelha indica o ponto de equilíbrio de hidratos determinado experimentalmente. (Referência: Khan, M. et al, An Overview of Thermodynamics and Growth Kinetics of Gas Hydrate Systems, Trans Indian Inst Met (2024) 77(12):4467–4479, DOI: 10.1007/s12666-023-03095-w).

Para obter a Figura A.2, foi utilizado o seguinte procedimento experimental:

- A.1.1. Após limpeza da autoclave, a fase líquida é adicionada e o vaso é fechado. O volume de líquido pode variar entre diferentes equipamentos. Pode-se considerar, por exemplo, um volume de líquido igual à metade do volume útil do equipamento.
- A.1.2. O banho termostático é ajustado para que a temperatura no interior da autoclave esteja em um valor onde os hidratos não são estáveis. De forma geral, pode-se considerar a temperatura de 40 °C. Mas é possível ajustar esta temperatura para valores menores, a depender do sistema em

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 39 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	PÚBLICO

estudo. O importante é que seja uma temperatura superior à temperatura de equilíbrio de hidratos, na pressão de teste, em pelo menos 5 °C.

- A.1.3. Com a temperatura inicial do teste estabilizada no interior da autoclave, inicia-se a fase de purga do sistema, para expulsar o ar que está dentro do equipamento. O gás de teste é adicionado até que a pressão atinja um valor baixo, como por exemplo 1-2 bar.g. Então, a entrada de gás de teste é fechada, e abre-se a válvula de depressurização da autoclave. Este procedimento deve ser realizado por 2-3 vezes.
- A.1.4. Em seguida o gás de teste é adicionado até que a pressão inicial de teste seja atingida. Importante considerar que a pressão inicial deve ser maior que a pressão de equilíbrio de hidratos que se deseja determinar (na temperatura do cenário), pois a temperatura durante a pressurização do equipamento é superior à temperatura crítica para hidratos do cenário em estudo.
- A.1.5. Após a pressurização e estabilização da pressão na autoclave, a válvula de entrada do gás é fechada. E o teste se inicia com o início da agitação e da gravação das variáveis. Importante verificar vazamentos nas válvulas antes de iniciar o teste.
- A.1.6. Inicia-se a primeira etapa de resfriamento, representada como etapa 1 na Figura A.2. Este resfriamento pode ser rápido, como por exemplo 1 °C/min.
- A.1.7. Após o resfriamento, o sistema é mantido na temperatura mínima de teste até que os hidratos comecem a se formar. Estes podem se formar, também, durante o resfriamento. A formação de hidratos é caracterizada por uma queda acentuada da pressão (mais rápida do que a queda de pressão decorrente do resfriamento). Esta queda é provocada pelo consumo das moléculas de gás para formar os cristais de hidratos. Em alguns testes é possível se observar, também, o aumento temporário da temperatura, já que a formação de hidratos é um processo exotérmico. Mas, como o banho termostático atua resfriando o sistema, este calor gerado pode ser retirado pelos fluidos refrigerantes. Esta etapa é representada pela curva azul na Figura A.2 (etapa 2).
- A.1.8. Ao se observar uma queda pronunciada da pressão devido à formação de hidratos, a etapa de aquecimento rápido pode ser iniciada, podendo ser realizada à mesma taxa utilizada no resfriamento rápido. Esta etapa de aquecimento rápido é representada pela curva vermelha na Figura A.2 (etapa 3).
- A.1.9. O aquecimento rápido deve ser se tornar lento quando a temperatura do sistema estiver próxima à temperatura de equilíbrio esperada, representada como etapa 4 na Figura A.2. Para se determinar a temperatura final do aquecimento rápido (etapa 3), e então a temperatura inicial do aquecimento lento, sugere-se realizar um primeiro ciclo rápido de resfriamento e aquecimento. Neste ciclo rápido será obtido um ponto similar ao indicado pela seta vermelha na Figura A.2. Mas por ter sido determinado em um aquecimento rápido, pode não ser o ponto de equilíbrio real. No segundo ciclo de aquecimento/resfriamento, escolhe-se a temperatura final do aquecimento rápido em um valor 3 °C abaixo da temperatura determinada no aquecimento rápido.
- A.1.10. A última etapa é o aquecimento lento, em passos, representado pela etapa 4, curva verde da Figura A.2. Para uma boa determinação do ponto de equilíbrio, esta etapa deve ser feita em passos de temperatura: estabiliza-se a temperatura (e a pressão) por 2 horas, em seguida a temperatura é aumentada em 0,5 °C, e o sistema fica em estabilização nesta nova temperatura por 2 horas. Então aumenta-se a temperatura em mais 0,5 °C, estabilizando por 2 h nesta nova temperatura novamente. Estes passos são repetidos até que se ultrapasse a temperatura de

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 40 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ PÚBLICO	

equilíbrio que havia sido obtida no aquecimento rápido. Neste ponto deve-se observar que a curva de aquecimento se encontra graficamente com a curva de resfriamento, e a partir desta temperatura as curvas seguem juntas, sobrepostas.

Importante validar o método isocórico no equipamento a ser utilizado para testar formulações químicas. Esta validação deve ser feita com sistemas simples, como água e metano, já que as curvas de equilíbrio destes sistemas são bem conhecidas pela literatura e já foram utilizadas para validar os simuladores termodinâmicos comerciais.

A.2. *Rocking-cells*

Rocking-cells são células de pressão cilíndricas, de corpo transparente ou não, conectadas a um sistema de rotação. A agitação se dá pelo movimento deste sistema, que transmite um movimento pendular (*rocking*) para as células. Este movimento faz com que os fluidos dentro das células se movam de um lado a outro, sem precisar de um sistema de agitação como o das autoclaves. A Figura A.3 ilustra um exemplo de *rocking-cell*. Os equipamentos comerciais podem operar em diferentes pressões e temperaturas, de forma similar às autoclaves descritas no item anterior.

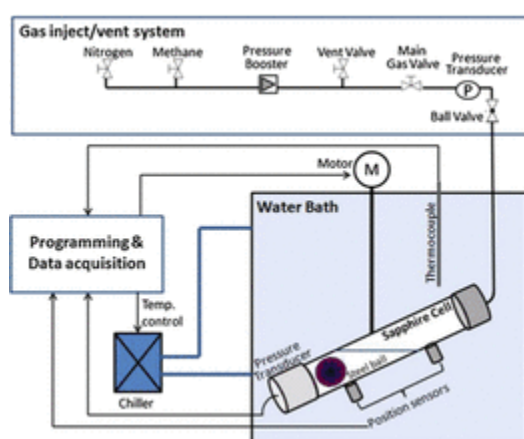


Figura A.3 - *Rocking-cell*. Referência: Zou, H. et al, Working Principle and Updating Advance of Rocking Cell Applications in a Hydrate Flow Assurance Investigation: A Mini-Review, Energy Fuels 2024, 38, 17224–17240. Doi: 10.1021/acs.energyfuels.4c02980.

A.3. Microcalorímetro diferencial de varredura de alta pressão (HP-DSC)

Os pontos de equilíbrio de hidratos também podem ser determinados experimentalmente através da calorimetria. Microcalorímetros de alta pressão, como o mostrado na Figura A.4, monitoram o fluxo de calor entre a amostra de teste e uma referência durante a programação do teste. De forma similar ao descrito nos itens anteriores, é possível se identificar a formação de hidratos (liberação de calor) e a dissociação de hidratos (consumo de calor) durante os ciclos de resfriamento e aquecimento. Agora a análise se baseia na variação do fluxo de calor que acompanha estes processos de mudança de fase, e não mais ao consumo de gás e às variações de pressão descritas nos testes com autoclaves ou *rocking-cells*.

 PETROBRAS	ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA	Nº: ET-3010.00-1260-010-PNG-036	REV. J
	CLIENTE: E&P	FOLHA: 41 de 41	
	TÍTULO: QUALIFICAÇÃO DE PRODUTOS QUÍMICOS PARA INJEÇÃO SUBMARINA	GPP-E&P/EAEP/PMPQ/GIPQ	
		PÚBLICO	

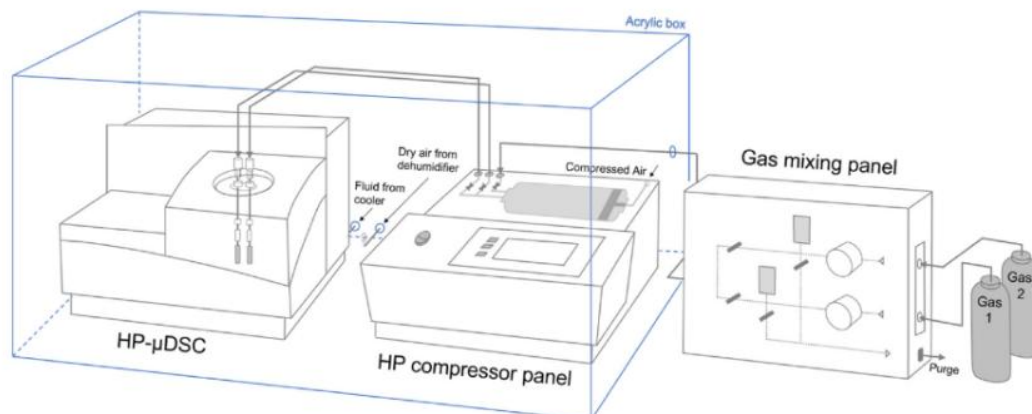


Figura A.4 - Microcalorímetro de alta pressão (HP-DSC). Referência: D.S. Menezes et al., Phase equilibrium for methane, ethane and carbon dioxide hydrates at pressures up to 100 MPa through high-pressure microcalorimetry: Experimental data, analysis and modeling, Fluid Phase Equilibria 518 (2020) 112590. Doi: 10.1016/j.fluid.2020.112590.

A referência citada na legenda da Figura A.4 ilustra com detalhes a metodologia a ser seguida para a determinação do ponto de equilíbrio de hidratos. Mais uma vez, é importante realizar a validação do método de determinação das condições de equilíbrio de hidratos com sistemas simples, como água e metano, no equipamento a ser utilizado, pois têm dados de equilíbrio amplamente disponíveis na literatura, permitindo verificar se o equipamento está fornecendo resultados precisos e consistentes.