



CÁLCULO DA PRESSÃO DE DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS. INFLUÊNCIA DA EQUAÇÃO DE ESTADO, MÉTODO NUMÉRICO E ESTIMATIVA INICIAL

Márcio Santos Souza Carôso¹; Glória Meyberg Nunes Costa¹

*1 Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial (PEI) -
msscaroso@gmail.com, gmeyberg@ufba.br*

RESUMO

Durante a elevação, processamento e distribuição do petróleo ocorrem mudanças nas condições de temperatura e pressão, que, combinados com a presença de moléculas de gás e de água, podem resultar na formação de hidratos de gás natural. Esses cristais podem formar bloqueios danificando os equipamentos, interrompendo a produção e causando problemas de segurança. É essencial avaliar os limites das condições de sua formação que se traduzem na relação entre a pressão de dissociação e temperatura. A pressão de dissociação é muito valiosa em etapas de planejamento para atenuar a formação de hidratos na produção de óleo e gás. Vários métodos existem na literatura para calcular a pressão de dissociação de hidrato de gás natural, variando desde métodos computacionais rigorosos a métodos muito simplificados. Dentre os inúmeros modelos, o de Parrish e Prausnitz tem até hoje grande aplicação. A finalidade deste trabalho é verificar a influência da equação de estado, do método numérico empregado na estimativa da pressão de dissociação, para o modelo de Parrish e Prausnitz. Neste trabalho, a pressão de dissociação é calculada para CH₄, C₂H₆, CO₂, H₂S e N₂, sendo comparadas com dados experimentais da literatura. Os resultados demonstram que a equação de estado tem impacto nos valores dos desvios percentuais, mas pouco influencia na convergência. Apesar da implementação deste modelo estar disponível em simuladores comerciais, não é possível fazer esta análise bastante importante, fornecendo a melhor escolha. Outro fator relevante é a faixa restrita de temperatura que se encontra em simuladores comerciais.

Palavras-chave: petróleo, hidrato, equação de estado, pressão de dissociação.

1. INTRODUÇÃO

Hidratos são estruturas cristalinas de água com cavidades internas onde gases de baixo peso molecular são adsorvidos e estabilizam o composto. A sua formação, estabilidade e decomposição dependem da pressão, temperatura, composição e propriedades do gás e da água. Os hidratos podem formar três tipos de estruturas (I, II, H), dependendo principalmente do tamanho da molécula do gás "hóspede". Para que esses

compostos sejam formados, é inevitável que algumas condições sejam satisfeitas: baixas temperaturas, altas pressões, presença de gases leves e água. Ocorrendo isso, os hidratos podem vir a se formar em qualquer momento da produção. Nas operações de exploração e produção de petróleo, hidratos representam uma séria preocupação econômica e de segurança devido ao potencial de bloqueio dos poços, linhas de escoamento e outras instalações de processo.



Esforços consideráveis têm sido feitos no desenvolvimento de métodos e ferramentas, capazes de prever os limites de formação de hidratos de diferentes líquidos em diferentes condições de temperatura e de pressão [Masoudi e Tohidi, 2010]. Inúmeros modelos termodinâmicos para prever a formação de hidrato são modificações do primeiro modelo apresentado por van der Waals e Platteeuw (vdW-P) [1959]. Esses autores postularam um modelo estatístico para a formação de hidrato. A concentração no hidrato de uma espécie que não a água foi tratada em uma maneira semelhante a adsorção de um gás em um sólido. Para melhorar a precisão dos cálculos de van der Waals e Platteeuw, Parrish e Prausnitz [1972] estenderam o modelo considerando agora misturas na formação de hidratos e monitoraram o comportamento gasoso, através do cálculo da fugacidade. Como alteração de van der Waals e Platteeuw, Handa [1990] empregou o coeficiente de atividade para representar o potencial químico da água na fase líquida. Kim et al. [2003] e Yang et al. [2000, 2001] também empregaram o modelo vdW-P juntamente com a rede não aleatória e uma equação de estado, que exigem inúmeros parâmetros a serem ajustados. Zatsepina e Buffet [1997] aplicaram vdW-P juntamente com o modelo de Parrish e Prausnitz [1972] e a equação de estado de Trebble-Bishnoi [1987] para mostrar que as variações de temperatura são mais significativas do que as variações de pressão para o estabelecimento das condições de equilíbrio em sedimentos marinhos. Ballard e Sloan [2002] estenderam o modelo vdW-P, permitindo a distorção do hidrato devido à presença da molécula “convidada”. O modelo vdW-P e o modelo de Holder [1980] foram empregados com a equação de Trebble-Bishnoi por Hashemi et al. [2006] na predição da solubilidade de metano e CO₂ em água na presença de hidrato.

Por mais complexo que seja o problema de formação de hidrato, como por exemplo com a inibição por sal e inibição orgânica, a modelagem da fase hidrato é realizada com o modelo de Parrish-Prausnitz [1972], como pode ser observado em Masoudi e Tohidi [2010]. A importância do modelo de Parrish-Prausnitz [1972] pode ser constatada pela sua implementação em simuladores comerciais, como por exemplo HYSYS[®]. Porém, não se encontra na literatura, nem é possível realizar em simuladores comerciais a influência de inúmeras variáveis na demarcação na região na qual é factível operar uma corrente gasosa com segurança, ou seja, sem a possível formação de hidrato. Outro fator relevante é a faixa restrita de temperatura que se encontra em alguns simuladores comerciais.

Neste trabalho, utilizando o modelo de Parrish-Prausnitz [1972], são investigados: influência da equação de estado, do método numérico de resolução do problema, da estimativa inicial da pressão de convergência. Os componentes gasosos avaliados são: CH₄, C₂H₆, CO₂, H₂S e N₂, sendo a comparação dos resultados simulados realizada com os encontrados experimentalmente na literatura.

2. METODOLOGIA

Segundo o modelo de Parrish e Prausnitz [1972], para se obter a pressão de dissociação P a uma dada temperatura T , as equações abaixo devem ser resolvidas:

quando gelo está presente

$$\Delta \tilde{v}_w^r(T, P) = \Delta \tilde{v}_w^r(T, P_r) + \Delta v_w^r(P - P_r) \quad [1]$$

e quando água líquida está presente

$$\Delta \tilde{v}_w^L(T, P) = \Delta \tilde{v}_w^L(T, P_r) + (\Delta v_w^r + \Delta v_w^f) \cdot (P - P_r) \quad [2]$$



em que Δ designa a diferença entre potenciais químicos \sim ou os volumes molares v, r o estado de água líquida ou gelo, P_r a pressão de referência do hidrato.

O cálculo de $\Delta \sim_w^L(T, P_r)$, se gelo está presente, pode ser realizado através de:

$$\begin{aligned} \Delta \sim_w^r(T, P_r)/RT &= \Delta \sim_w^r(T_0, P_0)/RT_0 - \\ &- \int_{T_0}^T \Delta h_w^r / RT^2 \cdot dT + \\ &+ \int_{T_0}^T \Delta v_w^r / RT^2 \cdot dP/dT dT \end{aligned} \quad [3]$$

em que P_0 é a pressão de dissociação do hidrato de referência na temperatura do ponto de gelo T_0 , Δh_w^r e Δv_w^r respectivamente a diferença molar na entalpia e no volume entre a rede do hidrato vazio e o gelo. Expressão semelhante à Equação 3 quando água líquida coexiste com o hidrato por ser encontrada em Parrish e Prausnitz [1972].

As curvas de temperatura-pressão para hidratos de referência são calculados a partir da equação empírica:

$$\ln P_r = A + B/T + C \cdot \ln T \quad [4]$$

sendo as constantes A, B e C ajustadas a dados experimentais.

Para o cálculo do termo a esquerda da Equação 1, a seguinte equação é necessária se gelo está presente:

$$\begin{aligned} \Delta \sim_w^r(T, P) &= \\ &= RT \sum_{i=1}^{ncav} \hat{v}_i \cdot \ln \left(1 - \sum_{k=1}^N C_{ki} f_k / 1 + \sum_{j=1}^N C_{ji} \cdot f_j \right) \end{aligned} \quad [5]$$

ou, se água líquida está presente, o lado esquerdo da Equação 2 é expresso por:

$$\begin{aligned} \Delta \sim_w^r(T, P) &= \\ &RT \sum_{i=1}^{ncav} \hat{v}_i \cdot \ln \left(1 - \sum_{k=1}^N C_{ki} f_k / 1 + \sum_{j=1}^N C_{ji} \cdot f_j \right) \\ &+ RT \ln x_w \end{aligned} \quad [6]$$

na qual $ncav$ é o número de cavidades por célula unitária, N o número de componentes gasosos; \hat{v}_i é o número de cavidades do tipo i por molécula de água no hidrato; f_j é a fugacidade do componente j; C_{ki} é a constante de Langmuir para o componente k na cavidade i; e x_w é a fração molar da água líquida.

Para a constante de Langmuir, Parrish e Prausnitz [1972] sugerem uma expressão empírica válida na faixa de 260-300°K:

$$C_{ki}(T) = \frac{A_{ki}}{T} \exp\left(\frac{B_{ki}}{T}\right) \quad [7]$$

sendo A_{ki} e B_{ki} constantes ajustadas para cada gás em função do tipo de estrutura do hidrato.

Para o cálculo da fugacidade do componente foram usadas as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong [Soave, 1972]

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad [8]$$

e a equação de Peng-Robinson [Peng e Robinson, 1976] dada por:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad [9]$$

em que “b” é o parâmetro de co-volume, e “a”, o parâmetro de interação binária que, para componente puro, são funções da temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico e v o volume molar.

Para determinar a pressão de dissociação P para cada temperatura T o



conjunto de equações de 1 a 9 deve ser resolvido. Como pode haver a possibilidade de se formar mais um tipo de hidrato, durante este cálculo da pressão de dissociação, esta possibilidade deve ser investigada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os erros percentuais para avaliar o desempenho do modelo de Parrish e Prausnitz [1972] foram calculados a partir do somatório do valor absoluto dos desvios relativos da pressão de dissociação entre o valor experimental (exp) e o calculado (cal) para todos os pontos experimentais (np).

$$Desvio(\%) = \frac{100}{np} \cdot \sum_{i=1}^{np} \left| \frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{P_i^{exp}} \right| \quad [10]$$

Os dados experimentais utilizados na avaliação estão discriminados na Tabela 1.

Tabela 1: Faixa de dados de pressão de dissociação e de temperatura

Gás	T/K	P/MPa	Ref.
CH ₄	274,2-288,2	2,9-12,6	1
C ₂ H ₆	278,8-286,5	0,95-2,60	2
N ₂	274,15-277,25	17,7-24,8	3
CO ₂	274,3-282,9	1,42-4,37	4
H ₂ S	277,7-301,3	0,164-1,86	5

¹[MAEKAWA, 2001], ²[HOLDER, 1982], ³[VAN CLEEFF, 1960], ⁴[ADISASMITO, 1991], ⁵[MOHAMMADI, 2009].

Nas Tabelas 2–11, são apresentados os desvios alcançados no cálculo da pressão de dissociação, utilizando diferentes métodos de resolução: Newton Raphson (N-R), Richmond (Rich) e método da secante (Sec). Para avaliar a influência da estimativa inicial foram realizadas inúmeras investigações expressas sempre em termos da razão da pressão de dissociação (P) e a pressão de dissociação do hidrato de referência (P_r). Quanto à equação de estado (EE)

selecionada, foram utilizadas as equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng-Robinson (PR).

Tabela 2: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: PR e gás: CH₄

P/P _r	Desvio(%)		
	N-R	Rich.	Sec.
1,0	6,37	6,37	6,37
0,5	6,37	*	6,37
0,1	6,37	**	6,37
2,0	6,37	*	6,37
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 3: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: SRK e gás: CH₄

P/P _r	Desvio(%)		
	N-R	Rich.	Sec.
1,0	2,13	2,13	2,13
0,5	2,13	*	2,13
0,1	2,13	**	2,13
2,0	2,13	*	2,13
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 4: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: PR e gás: C₂H₄

P/P _r	Desvio(%)		
	N-R	Rich.	Sec.
1,0	7,26	**	**
0,5	7,26	7,26	7,26
0,1	7,26	7,26	7,26
2,0	**	**	**
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 5: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: SRK e gás: C₂H₄

P/P _r	Desvio(%)		
	N-R	Rich.	Sec.
1,0	5,11	**	**
0,5	5,11	5,12	5,11
0,1	5,11	5,11	5,11
2,0	**	**	**
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência



Tabela 6: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: PR e gás:

H ₂ S			
Desvio(%)			
P/P _r	N-R	Rich.	Sec.
1,0	**	*	**
0,5	**	*	**
0,1	4,15	*	4,15
2,0	**	**	**
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 7: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: SRK e gás:

H ₂ S			
Desvio(%)			
P/P _r	N-R	Rich.	Sec.
1,0	**	**	**
0,5	**	*	**
0,1	4,17	*	4,17
2,0	**	**	**
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 8: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: PR e gás:

CO ₂			
Desvio(%)			
P/P _r	N-R	Rich.	Sec.
1,0	11,11	*	11,11
0,5	11,11	11,11	11,11
0,1	11,11	*	11,11
2,0	11,11	**	11,11
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 9: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: SRK e gás: CO₂

Desvio(%)			
P/P _r	N-R	Rich.	Sec.
1,0	12,60	*	12,60
0,5	12,60	12,60	12,60
0,1	12,60	12,60	12,60
2,0	12,60	*	*
10,0	**	**	**

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 10: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: PR e gás:

N ₂			
Desvio(%)			
P/P _r	N-R	Rich.	Sec.
1,0	3,68	*	3,68
0,5	3,68	*	3,68
0,1	3,68	*	3,68
2,0	3,68	*	3,68
10,0	*	*	*

*convergência parcial. **não convergência

Tabela 11: Influência da estimativa inicial e do método de solução - EE: SRK e gás: N₂

Desvio(%)			
P/P _r	N-R	Rich.	Sec.
1,0	5,09	*	5,09
0,5	5,09	**	5,09
0,1	5,09	*	5,09
2,0	5,09	*	5,09
10,0	5,09	*	5,09

*convergência parcial. **não convergência

Os valores de estimativas iniciais de pressão de dissociação foram selecionados visando obter estimativas acima e abaixo da pressão de referência do hidrato.

Os resultados expostos nas Tabelas 2-11 demonstram claramente que, qualquer que seja o gás e a equação de estado selecionados, se o método de resolução converge em toda faixa de temperatura analisada, o desvio será o mesmo independentemente do método de resolução e da estimativa inicial. Ou seja, esses dois últimos fatores não têm influência no valor do desvio percentual, apenas na convergência ou não da resolução do problema.

No entanto, apesar de não ser destacado nos simuladores comerciais, o comportamento da convergência é bastante sensível à estimativa inicial. Se essa estimativa não estiver suficientemente próxima da raiz, a solução não será alcançada. Nesse sentido, foi constatado que, independentemente do gás, método e equação, não é interessante usar uma



estimativa inicial muito maior que a pressão de referência. Haja vista que quando a estimativa inicial foi dez vezes superior ao valor de P_r , apenas no caso do N_2 foi possível encontrar uma solução.

Em relação aos métodos de resolução, tem-se o mesmo comportamento em que os valores dos desvios não são influenciados. Dentre os métodos empregados, o método de Richmond apresentou o pior desempenho. Ele se mostrou bastante restrito às estimativas iniciais. Os métodos Newton-Raphson (NR) e secante apresentaram desempenhos semelhantes. Em alguns exemplos avaliados, ocorreu convergência de NR e a não convergência do método da secante.

Diferentemente do método de resolução e da estimativa inicial da pressão, o tipo de gás e equação de estado vão influenciar no valor do desvio percentual e no comportamento da convergência. Percebe-se que, para cada gás "hóspede", têm-se desvios e convergências diferentes e, em todos os casos, as equações PR e SRK também conduziram a desvios diferentes. No entanto, a influência da equação de estado é muito pequena em relação à convergência ou não do problema. Para CO_2 , H_2S e N_2 , a equação de estado PR ocasionou desvios menores, enquanto que para os hidrocarbonetos, metano e etano, os menores desvios estão associados à SRK. Em algumas situações, uma seleção diferente da equação pode ocasionar uma solução somente em parte da faixa de temperatura ou, por outro lado, não ser atingida a convergência na faixa toda de temperatura avaliada. Como isso não ocorreu repetidamente, pode-se dizer que a escolha da equação de estado afeta pouco o comportamento da convergência.

Fixando-se o método de resolução e a equação de estado, cada gás tem um comportamento de convergência diferente. Alguns gases podem apresentar

maior dificuldade na resolução do problema, como acontece, por exemplo, com o H_2S , que não foi flexível em relação à estimativa inicial, independentemente do método de resolução. H_2S e o N_2 não atingiram convergência para toda a faixa de temperatura em qualquer estimativa para os três métodos simultaneamente. Com outros gases, a resolução do problema é mais fácil, como ocorre com o CH_4 e com o CO_2 . Já é esperado que para o hidrato de metano, a convergência seja mais fácil, pois é o próprio hidrato de referência, e a estimativa inicial é a pressão do hidrato de referência. Observa-se também que, com o hidrato de CO_2 , ocorreram os maiores desvios percentuais, juntamente com a equação de SRK. Possivelmente, isso se deve ao fato de a solubilidade do gás carbônico ser a maior dentre os gases analisados nas faixas de pressão e temperatura estudadas. Ou seja, sendo a solubilidade maior, ela tem mais influência na diferença de potencial químico calculada. Como consequência, os erros advindos do cálculo da solubilidade do gás na fase aquosa também terão maior influência, o que vai impactar no cálculo da pressão de dissociação do hidrato.

Aparentemente no caso de N_2 , não ocorreram problemas significativos para se chegar à solução. Entretanto, o que ocorreu foi justamente o contrário. Dependendo da estimativa inicial, o problema convergia para algumas temperaturas dentro da faixa estudada, enquanto para outras não. Se esse problema permanecesse, seriam obtidos desvios em conjuntos de pontos diferentes, o que impediria a comparação de resultados do N_2 para estimativas e métodos diferentes. Portanto, foram removidos da faixa de dados experimentais os pontos de difícil resolução. Como consequência, tem-se essa situação aparente na qual o problema do nitrogênio converge facilmente.



Nas Figuras 1-4, é exibida a comparação entre a pressão de dissociação calculada para dois gases CH_4 e H_2S e os respectivos valores experimentais. De uma maneira geral, foi notado que os desvios percentuais tendem a crescer quando a temperatura aumenta. Para o metano com a equação de estado PR, por exemplo, próximo ao limite inferior da faixa de temperatura, têm-se desvios em torno de 4%, enquanto que, próximo ao limite superior, os desvios estão em torno de 11% (Figura 1). Além disso, quando o problema não convergia para toda a faixa de temperatura, foi observado que justamente os pontos de temperaturas mais altas não estavam convergindo. Ou seja, além da tendência em se ter desvios maiores, também se pode notar uma tendência de o problema ficar mais difícil de convergir em temperaturas mais altas. Avaliações preliminares detectaram que os desvios percentuais são independentes do critério de convergência, e, por esta razão, esse monitoramento não foi incluído no estudo.

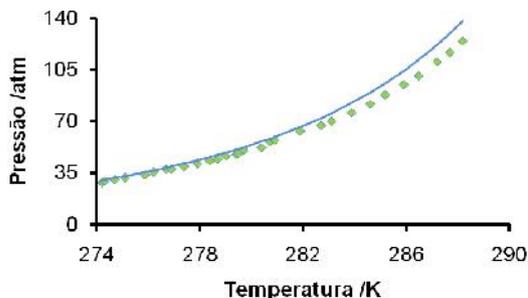


Figura 1: Condição de equilíbrio de hidrato de CH_4 , equação de estado PR, [MAEKAWA, 2001].

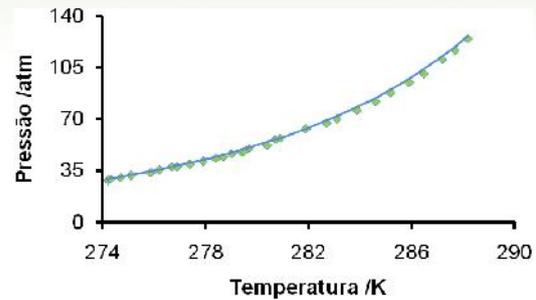


Figura 2: Condição de equilíbrio de hidrato de CH_4 , equação de estado SRK, [MAEKAWA, 2001].

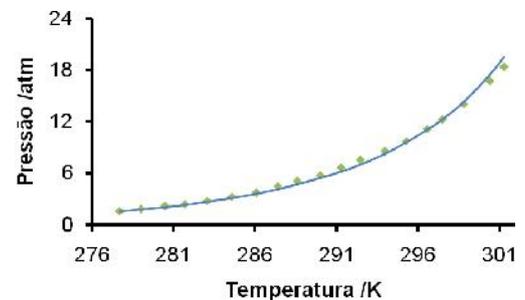


Figura 3: Condição de equilíbrio de hidrato de H_2S , equação de estado PR, [MOHAMMADI, 2009].

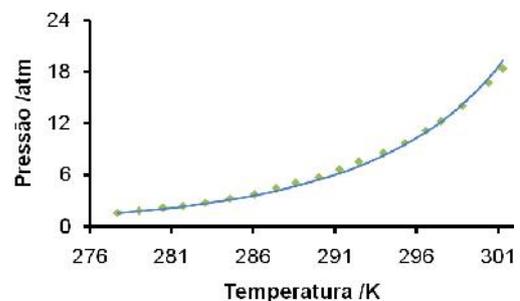


Figura 4: Condição de equilíbrio de hidrato de H_2S , equação de estado SRK, [MOHAMMADI, 2009].

4. CONCLUSÕES

A pressão de dissociação é muito valiosa em etapas de planejamento para atenuar a formação de hidratos na produção de óleo e gás. Dentre os inúmeros modelos para calcular a pressão



de dissociação, o de Parrish e Prausnitz [1972] tem até hoje grande aplicação. Os simuladores comerciais têm sempre esta opção de cálculo. Entretanto, uma análise mais criteriosa da sua implementação não é encontrada na literatura, nem as devidas ressalvas são feitas nos simuladores comerciais. Neste trabalho, as variáveis selecionadas para análise foram: influência da equação de estado, do método de resolução e da estimativa inicial. Para esta avaliação, cinco gases foram selecionados e os dados experimentais da pressão de dissociação obtidos da literatura. Os resultados demonstram que a estimativa inicial e o método de resolução não influenciam o valor final do desvio, apenas o comportamento da convergência. Foi constatado que se a estimativa inicial for muito maior que a pressão de referência, o problema não converge. Dentre os métodos de resolução estudados, Newton-Raphson foi o que em um número menor de casos não convergiu e, assim, foi o mais flexível em relação às estimativas iniciais. A equação de estado tem impacto nos valores dos desvios, mas pouco influencia a convergência. O tipo de gás “hóspede” tem influência tanto nos desvios percentuais como também no comportamento da convergência. Além disso, também foi possível verificar uma tendência de temperaturas mais altas estarem associadas a desvios maiores e dificuldades na convergência.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADISASMITO, S.; ROBERT, J. F.; SLOAN, E. D. Jr. **Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 36, p. 68-71, 1991.

BALLARD, A. L.; SLOAN, E. D. Jr. **The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy**. Fluid

Phase Equilibria, v. 194, p. 371-383, 2002.

HANDA, Y. P. **Effect of hydrostatic pressure and salinity on the stability of gas hydrates**. The Journal of Physical Chemistry, v. 94, p. 2652-2657, 1990.

HASHEMI, S.; MACCHI, A.; BERGERON, S.; SERVIO, P. **Prediction of methane and carbon dioxide solubility in water in the presence of hydrate**. Fluid Phase Equilibria, v. 246, p. 131-136, 2006.

HOLDER, G. D.; CORBIN, G.; PAPAPOPOULOS, K. D. **Thermodynamic and Molecular Properties of Gas Hydrates from Mixtures Containing Methane, Argon, and Krypton**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 19, p. 282-286, 1980.

HOLDER G. D.; HAND, J. H. **Multiple-Phase Equilibria in Hydrates from Methane, Ethane, Propane and Water Mixtures**. AIChE Journal, v. 28, p. 440-447, 1982.

KIM, Y. S.; RYU, S. K.; YANG, S. O.; LEE, C. S. **Predictions of Hydrate-Containing Phase Equilibria for Methane, Ethane, Propane, and Their Mixtures**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, p. 2409-2414, 2003.

MAEKAWA, T. **Equilibrium conditions for gas hydrates of methane and ethane mixtures in pure water and sodium chloride solution**. Geochemical Journal, v. 35, p. 59-66, 2001.

MASOUDI, R.; TOHIDI, B. **On modelling gas hydrate inhibition by salts and organic inhibitors**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 74, p. 132-137, 2010.



MOHAMMADI, A. H.; DOMINIQUE, R. **Equilibrium Data of Carbonyl Sulfide and Hydrogen Sulfide Clathrate Hydrates**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 54, p. 2338-2340, 2009.

Implications for the formation of hydrate in the deep sea floor. Geophysical Research Letters, v. 24, p. 1567-1570, 1997.

PARRISH, W. R.; PRAUSNITZ, J. M. **Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures**. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, v. 11, p. 26-35, 1972.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 15, p. 59-64, 1976.

SOAVE, G. **Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State**. Chemical Engineering Science, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

TREBBLE, M. A.; BISHNOI, P. R. **Development of a new four-parameter cubic equation of state**. Fluid Phase Equilibria, v. 35, p. 1-18, 1987.

YANG, S. O.; YANG, I. M.; KIM, Y. S.; LEE, C. S. **Measurement and prediction of phase equilibria for water + CO₂ in hydrate forming conditions**. Fluid Phase Equilibria, v. 175, p. 75-89, 2000.

YANG, S. O.; CHO, S. H.; LEE, H.; LEE, C. S. **Measurement and prediction of phase equilibria for water + methane in hydrate forming conditions**. Fluid Phase Equilibria, v. 185, p. 53-63, 2001.

VAN CLEEFF, A.; DIEPEN, G. A. M. **Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen**. RECUEIL, v. 79, p. 582-586, 1960.

VAN DER WAALS, J. H.; PLATTEEUW, J. C. **Clathrate solutions**; Advances in Chemical Physics, v. 2, p. 1-57, 1959.

ZATSEPINA, O. Y.; BUFFET, B. A. **Phase equilibrium of gas hydrate:**