

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM DA CURVA DE HIDRATOS PELA ANÁLISE DO CONTEÚDO DE CO₂ DE UM FLUIDO DE RESERVATÓRIO UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO CPA

AUTORES:

Fernanda Sossai Altoé¹, Mariana Gracioli de Assis de Martins Perpétuo¹, Hanna Heloise Heyde², Thiago Alves Bertoncin¹, Fernanda Paludetto Pelaquim¹, Débora Costa do Nascimento¹, Antonio Marinho Barbosa Neto², Mariana Conceição da Costa^{1*}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

²Departamento de Engenharia de Petróleo, Centro de Educação Superior da Foz do Itajaí, Universidade do Estado de Santa Catarina.

MODELAGEM DA CURVA DE HIDRATOS PELA ANÁLISE DO CONTEÚDO DE CO₂ DE UM FLUIDO DE RESERVATÓRIO UTILIZANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO CPA

Resumo

O Brasil tem se tornado referência na produção offshore de petróleo devido aos esforços para a exploração de óleo e gás nos poços do pré-sal. Contudo, existem muitos desafios relacionados à garantia de escoamento. Dentre eles, destaca-se a formação de hidratos, sólidos cristalinos cuja formação pode causar sérios danos à linha de produção. Nos reservatórios do pré-sal brasileiro o CO₂ é encontrado em grandes quantidades, e ele é um potencial formador de hidratos. Por isso, este trabalho objetivou analisar a influência de diferentes teores de CO₂ (entre 0,5% e 70%) na predição da curva de equilíbrio de hidratos para um fluido sintético de petróleo contendo metano (93,2%), etano (4,25%), propano (1,61%), CO₂ (0,51%) e nitrogênio (0,43%) utilizando a equação de estado (EoS) Cubic Plus Association (CPA) e o modelo de van der Waals-Platteeuw, bem como o comportamento das densidades do fluido e do hidrato. Além disso, o desempenho das EoSs de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng Robinson (PR) na predição da curva de hidratos foi comparado à CPA para o gás natural sintético, com e sem otimização dos parâmetros de interação (kij). O trabalho foi desenvolvido utilizando o simulador *MultiFlash* e dados da literatura. Os resultados mostraram como a modelagem reflete a influência dos diferentes teores de CO₂ nas curvas de formação dos hidratos. O *software* considerou que a estrutura predominante dos hidratos de gás natural com baixo teor de CO₂ era a Tipo II. No *MultiFlash*, observou-se que à medida que o teor de CO₂ aumenta, o hidrato Tipo II é substituído predominantemente pelo hidrato Tipo I, e isso foi refletido nas curvas de equilíbrio geradas, bem como na entalpia de dissociação dos hidratos. Foi observado também que dentre as EoSs testadas, a equação de PR teve o pior desempenho na predição do envelope de hidratos. Já as equações CPA e SRK tiveram desempenhos similares, com a CPA resultando erros relativos menores entre os valores preditos e experimentais, quando o kij's otimizados foram empregados; no entanto, com kij nulo ou kij *default* do *MultiFlash*, a SRK teve um melhor desempenho.

Palavras-chave: hidratos, garantia de escoamento, equações de estado, *multiFlash*, CO₂, van der Waals-Platteeuw.

Abstract

Brazil has become a benchmark in offshore oil production due to its effort to produce oil and gas from pre-salt reservoirs. However, there are still many challenges associated with deep water flow assurance. Hydrate formation is one of them. In pre-salt reservoirs, CO₂, a potential hydrate former, is abundant. Hence, it is important to evaluate the capability of thermodynamic models to predict hydrate formation and simulate oil/gas fluids phase behavior. Thus, this work aimed to analyze the influence of different CO₂ contents (from 0.5% to 70%) in the prediction of hydrate equilibria for a synthetic gas fluid containing methane (93,2%), ethane (4,25%), propane (1,61%), CO₂ (0,51%), and nitrogen (0,43%) using the equation of state (EoS) Cubic Plus Association (CPA) and the van der Waals-Platteeuw model, along with the densities of the fluid and of the hydrates. Besides, the efficiency of the Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng Robinson (PR) EoSs in predicting hydrate equilibria was compared to the CPA

for the synthetic natural gas, with and without interaction parameter (kij) optimization. This study was developed using the software *Multiflash* and literature data. The results showed how the modeling approach reflects the influence of different CO₂ contents on the hydrates curves. The software considered that the prevailing hydrate structure for gases with low CO₂ was type II. With *Multiflash*, it was possible to see that as the CO₂ content in the gas increased, hydrates type II are replaced by hydrates type I, which was reflected on the generated equilibrium curves, as well as on the dissociation enthalpies. It was also observed that among the tested EoSs, PR has the lowest accuracy. CPA and SRK showed similar accuracies, with CPA resulting in lower relative errors between predicted and experimental values when optimized k_{ij}s were employed. However, with k_{ij}s equal to zero or default *Multiflash* k_{ij}s, SRK was more accurate.

Keywords: hydrates, flow assurance, equations of state, *multiflash*, CO₂, van der Waals-Platteeuw.

Introdução

Hidratos de gases, ou clatratos de gases são sólidos formados por moléculas de água arrançadas em uma estrutura cristalina que encapsula gases (ENGLEZOS, 1993). Alguns gases formadores de hidratos são o metano, o propano, o CO₂ e o N₂. A depender do gás formador, a estrutura cristalina dos hidratos pode ser do tipo I, do tipo II ou tipo H. Gases de moléculas pequenas como o metano e o CO₂ costumam formar hidratos do tipo I, enquanto que moléculas maiores, como o propano, formam hidratos do tipo II (SLOAN, 2003). A estrutura H é formada comumente por misturas de moléculas grandes e pequenas (SLOAN, 2003).

Em geral, hidratos são um problema na indústria do petróleo. Segundo a termodinâmica, condições favoráveis à precipitação desses sólidos são baixas temperaturas, altas pressões e presença de água e gás (SLOAN, 2003). Na extração de petróleo offshore em águas profundas, a formação de hidratos é recorrente e pode causar parada de produção, além de danos à tubulações, válvulas e conexões. Além dos riscos associados, os investimentos para evitar ou remediar a formação de hidratos são altos. Por isso, o uso de modelos termodinâmicos é de grande valia para prever as condições de pressão e temperatura em que esses sólidos são formados. Frequentemente, o modelo de van der Waals-Platteeuw (MEDEIROS et al., 2020) associado a equações de estado (EoS) ou modelos de energia de Gibbs de excesso são utilizados para estimar o equilíbrio envolvendo hidratos.

No pré-sal, os fluidos de petróleo convivem em um ambiente com alto teor de CO₂ (GAMBOA et al., 2019). Portanto, a avaliação do reflexo que o teor de CO₂ tem na formação de hidratos de gás é um tema relevante para a indústria de petróleo. Além da motivação deste tipo de estudo pela ocorrência natural de CO₂ em fluidos de petróleo, alguns autores já buscaram estudar a termodinâmica de hidratos de sistemas mistos de gases envolvendo CO₂ para outras aplicações, como captura de CO₂ por exemplo (BANAFI et al., 2019; HERSLUND et al., 2012). Porém, a literatura está majoritariamente focada em modelagem de sistemas simples envolvendo misturas de CO₂ com CH₄ ou N₂ (MAGHSOODLOO BABAKHANI et al., 2018), salvo melhor juízo.

Em suma, a análise da influência do teor de CO₂ em fluidos mais complexos é incomum na literatura. Isso ocorre não só pela complexidade de fluidos envolvendo mais componentes, mas também pela falta de dados. Além disso, há escassez de estudos que envolvam a investigação da capacidade

preditiva da EoS Cubic Plus Association (CPA) de Kontogeorgis et al. (1996), relevante equação no estudo de sistemas associativos, como aqueles que envolvem moléculas de água.

Por isso, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da equação de estado CPA na predição do equilíbrio de hidratos de um fluido sintético de petróleo composto por metano (93,2%), etano (4,25%), propano (1,61%), CO₂ (0,51%) e nitrogênio (0,43%) com teores de CO₂ variando de 0,5% a 70%. O efeito da possível mudança de estrutura de hidratos do tipo II para tipo I também foi verificado, em especial no que tange as entalpias de dissociação dos hidratos.

Metodologia

Neste trabalho, foi avaliado o efeito da equação de estado CPA na predição do equilíbrio de hidratos de um fluido sintético de petróleo utilizando o software *MultiFlash*. Para as análises, foram realizadas simulações considerando $k_{ij}=0$, k_{ij} disponibilizados pelo *MultiFlash* (padrões) e k_{ij} otimizados. Dessa forma, foi possível analisar a influência dos k_{ij} no desempenho dos modelos termodinâmicos (CPA, SRK e PR78).

O *MultiFlash* disponibiliza ferramentas que facilitam a compatibilidade com outros aplicativos, permitindo o compartilhamento de dados e informações. Neste trabalho, foi utilizado o suplemento do Excel. Por meio dessa configuração, foi possível obter o *script* de cada simulação realizada e transferi-lo para o Excel, onde também foram realizados os estudos e análises. O *script* pode ser entendido como uma “identidade”, contendo todas as informações necessárias de cada simulação, como a composição do fluido, dados acerca do modelo termodinâmico utilizado e os valores de k_{ij} . Assim, para cada simulação realizada, foi selecionado um *script* e compartilhado com o Excel. Utilizando o *script*, foi possível calcular as curvas de formação dos hidratos para as equações de estado CPA, SRK e PR78, e a otimização dos valores de k_{ij} foi realizada utilizando o *script* e o Solver do Excel.

Com base nos pontos experimentais encontrados na literatura, foi possível calcular as curvas de formação de hidratos por meio do simulador *MultiFlash*, utilizando cada um dos modelos termodinâmicos selecionados, através do cálculo das pressões de formação do hidrato com base nas temperaturas experimentais, e assim compará-los. As simulações foram divididas em três partes para comparação ao final. Inicialmente, foi desconsiderada a interação entre as moléculas, ou seja, $k_{ij}=0$. Em seguida, as simulações foram realizadas utilizando os valores de k_{ij} disponibilizados pelo próprio *MultiFlash*, nomeados neste trabalho como “ k_{ij} padrão”. Por fim, de modo a auxiliar na determinação da melhor equação de estado, foi feita a otimização dos valores de k_{ij} , optando-se por considerar k_{ij} como uma função constante. A determinação dos erros estatísticos para analisar a qualidade das equações foi baseada no indicador AARE (*Average Absolute Relative Error*), apresentado na Equação 1. Este estudo permite uma avaliação detalhada da influência dos parâmetros k_{ij} na predição do equilíbrio de hidratos, contribuindo para a escolha da melhor equação de estado para a modelagem termodinâmica de fluidos sintéticos de petróleo.

$$AARE (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\left| \frac{x_i^{Calc} - x_i^{Exp}}{x_i^{Exp}} \right| \right) \quad (1)$$

Além disso, para analisar o efeito da adição de CO₂ em teores de até 70% no envelope de hidratos, a composição do fluido foi normalizada de acordo com o percentual de CO₂. Para a modelagem do estudo de caso, foi utilizada a equação de estado CPA, que apresentou o melhor desempenho na etapa de verificação das equações de estado. Adicionalmente, para alcançar um melhor desempenho dos modelos termodinâmicos, foram utilizados os valores de *kij* otimizados, obtidos anteriormente. Estes valores de *kij* otimizados foram fundamentais para aprimorar a precisão das previsões termodinâmicas, garantindo uma análise mais robusta e confiável do comportamento do fluido com diferentes concentrações de CO₂.

Resultados e Discussão

Para avaliar a capacidade de modelos termodinâmicos de prever a formação de hidratos em condições com diferentes teores de CO₂ e simular o comportamento de fases de fluidos de petróleo, foram realizadas simulações, utilizando o software *MultiFlash*, de dados da literatura, com as equações de estado CPA, SRK e PR78 combinadas com o modelo de van der Waals-Platteeuw para a descrição da fase sólida.

Os dados da literatura (Wilcox et al., 1941) modelados são de um fluido sintético de petróleo contendo metano (93,2%), etano (4,25%), propano (1,61%), CO₂ (0,51%) e nitrogênio (0,43%). A Tabela 1 mostra o AARE (%) calculado para o gás natural sintético, para cada EoS, considerando *kij* = 0, *kij* padrão do software *MultiFlash* e *kij* otimizado.

Tabela 1 - AARE (%) entre pressão experimental e calculada utilizando as EoSs CPA, SRK e PR78 para a modelagem de um fluido sintético de petróleo.

AARE (%)								
CPA			SRK			PR78		
<i>kij</i> =0	Padrão	Otimizado	<i>kij</i> =0	Padrão	Otimizado	<i>kij</i> =0	Padrão	Otimizado
4,40	4,32	3,47	4,15	4,29	3,65	12,32	8,84	4,54

De acordo com a Tabela 1, observa-se uma melhora significativa dos erros quando são feitas otimizações no parâmetro *kij*, para as três EoS. Ainda, destaca-se que, de modo geral, a EoS de PR78 apresentou o pior desempenho na predição do envelope de hidratos. Já as EoS CPA e SRK apresentaram resultados semelhantes, com a CPA resultando em um erro relativo menor quando foi feita a otimização do *kij*. No entanto, com *kij* nulo ou padrão do *MultiFlash*, a SRK obteve um melhor desempenho.

Esta análise também pode ser confirmada ao traçar um gráfico de pressão (MPa) por temperatura (K), conforme a Figura 1. Percebe-se que a curva que melhor se ajusta aos dados experimentais é, de fato, a da modelagem feita com a EoS CPA e *kij* otimizado.

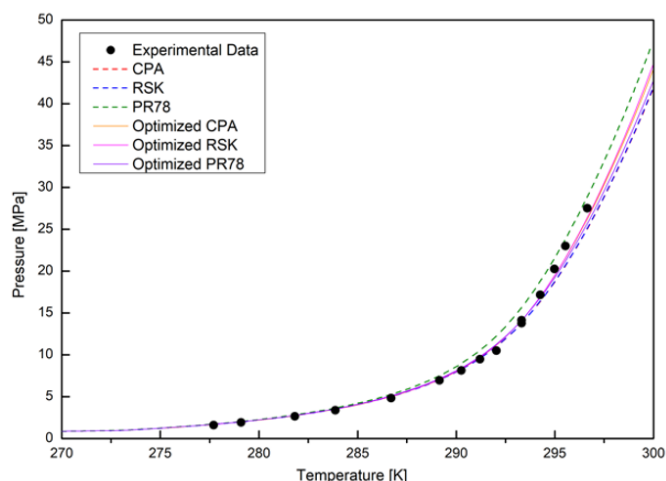


Figura 1 - Curva de formação de hidrato do fluido sintético de petróleo em estudo, considerando CPA, SRK e PR78 e suas respectivas curvas otimizadas.

Uma vez que o CO_2 se faz presente em quantidades significativas, principalmente em fluidos de petróleo do pré-sal (D'ALMEIDA et al., 2018), faz-se importante a avaliação da sua influência na predição da curva de equilíbrio de hidratos. Para tanto, o teor de CO_2 , no fluido sintético de petróleo em questão, foi variado de 0,5% até 70,0%. A Figura 2 representa a modelagem das curvas de hidrato, utilizando a EoS CPA, que apresentou melhor resultado com a otimização de kij, e o modelo de van der Waals-Platteeuw, para as diferentes concentrações de CO_2 .

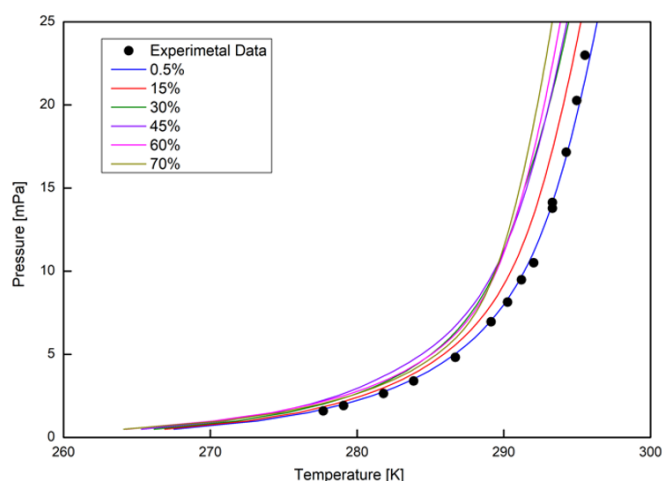


Figura 2 - Modelagem de curva de equilíbrio de hidratos, utilizando EoS CPA e o modelo de van der Waals-Platteeuw, de um fluido sintético de petróleo, contendo metano (93,2%), etano (4,25%), propano (1,61%), CO_2 (0,51%) e nitrogênio (0,43%), variando o teor de CO_2 de 0,5% a 70,0%.

Os dados experimentais apresentados na Figura 2 foram encontrados apenas para 0,5% de CO_2 . Ao analisá-la, observa-se a eficiência da CPA, com o parâmetro kij otimizado, para descrever a curva de hidrato, visto que a modelagem feita para 0,5% de CO_2 sobrepõe satisfatoriamente os dados experimentais. Além disso, é possível perceber o deslocamento das curvas para a esquerda, causado pelo

aumento da quantidade de CO₂ no fluido. Do ponto de vista da garantia de fluxo de escoamento, quanto mais a curva de formação de hidrato estiver deslocada para a esquerda, melhor, pois o sistema está em condições termodinâmicas menos favoráveis, de pressão e temperatura, para a formação de hidrato.

Ainda, a simulação indicou que a estrutura predominante dos hidratos de gás natural com baixo teor de CO₂ é a Tipo II. No *Multiflash*, observou-se que à medida que o teor de CO₂ aumenta, o hidrato Tipo II é substituído predominantemente pelo hidrato Tipo I, e isso é refletido nas curvas de equilíbrio geradas, bem como nas entalpias de dissociação dos hidratos, mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Pressões e temperaturas críticas do gás natural sintético para diferentes teores de CO₂ e suas respectivas propriedades calculadas.

CO ₂	Pc (MPa)	Tc (K)	Densidade do Hidrato (kg/m ³)	Entalpia de Dissociação do Hidrato (J/mol)	Densidade do Fluido (kg/m ³)
0,5%	5,62	204,2	968,90	-50936,82	176,68
15%	6,50	220,2	974,71	-50012,23	220,73
30%	7,50	236,8	979,65	-49085,35	294,85
45%	8,37	255,8	1022,90	-47792,77	329,81
60%	8,53	274,3	1047,87	-47070,00	337,56
70%	8,44	283,5	1062,33	-46760,31	375,13

Na Tabela 2 é possível notar que o aumento da quantidade de CO₂ reflete no aumento das densidades do hidrato e do fluido e na diminuição da magnitude da entalpia de dissociação do hidrato. É importante destacar que a diferença entre as propriedades mencionadas é maior quando o teor de CO₂ é aumentado de 30% para 45%, o que indica a possível transição do hidrato Tipo II para o Tipo I. O comportamento apresentado na Figura 2 corrobora com o apresentado pela Tabela 2, visto que, nela, observa-se uma diferença na inclinação das curvas de equilíbrio a partir de 45% de CO₂.

Conclusões

No presente trabalho, foi avaliada a capacidade das EoSs CPA, PR78 e SRK, juntamente com o modelo de van der Waals-Platteeuw, de prever a curva de formação de hidratos de um fluido sintético de petróleo, contendo metano (93,2%), etano (4,25%), propano (1,61%), CO₂ (0,51%) e nitrogênio (0,43%). Para tanto, os modelos foram ajustados considerando kij = 0, kij padrão do Software *Multiflash* e kij otimizado. O menor AARE foi encontrado para a EoS CPA com kij otimizado, todavia, para kij = 0 e kij padrão, a EoS de SRK mostrou melhores resultados.

A partir destes resultados, a CPA, com kij otimizado, foi utilizada para avaliar a influência do teor de CO₂ no fluido sintético de petróleo em questão, que foi variado de 0,5% até 70,0%. Adicionalmente, foram calculadas as entalpias de dissociação dos hidratos e as densidades do fluido e do hidrato para cada caso. Com isso, observou-se que o aumento do teor de CO₂ desloca as curvas de formação de hidrato para a esquerda, desfavorecendo a formação de hidratos, e ainda, causa a gradativa substituição da estrutura Tipo II pela estrutura Tipo I.

A formação de hidratos é considerada um dos principais problemas relacionados à garantia de área de escoamento. Neste contexto, as análises feitas têm grande importância no atual cenário de refinarias do Brasil, visto que o CO₂, encontrado em grandes quantidades nos reservatórios do pré-sal brasileiro, é um potencial formador de hidratos. Portanto, salienta-se a importância da modelagem termodinâmica, que possibilita a predição das condições e estrutura de formação dos hidratos e, consequentemente, a simulação do comportamento do fluido a ser investigado.

Agradecimentos

Este trabalho contou com auxílio da FAPESP (#2020/06315-7.)

Referências Bibliográficas

- BANAFI, Ahmad; MOHAMADI-BAGHMOLAEI, Mohamad; HAJIZADEH, Abdollah; AZIN, Reza; IZADPANAH, Amir Abbas. Thermodynamic Modeling Study on Phase Equilibrium of Gas Hydrate Systems for CO₂ Capture. **Journal of Solution Chemistry**, [S. l.], v. 48, n. 11–12, p. 1461–1487, 2019. DOI: 10.1007/s10953-019-00909-8. Acesso em: 11 jul. 2024.
- D’ALMEIDA, K. S. et al. Ocorrência de CO₂ em campos petrolíferos na margem leste brasileira. Empresa de Pesquisa Energética, p. 6, 2018.
- ENGLEZOS, Peter. Clathrate Hydrates. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 32, n. 7, p. 1251–1274, 1993. DOI: 10.1021/ie00019a001.
- GAMBOA, Luiz; FERRAZ, André; BAPTISTA, Rui; NETO, Eugênio V. Santos. Geotectonic Controls on CO₂ Formation and Distribution Processes in the Brazilian Pre-Salt Basins. **Geosciences**, [S. l.], v. 9, n. 6, p. 252, 2019. DOI: 10.3390/geosciences9060252.
- HERSLUND, Peter Jørgensen; THOMSEN, Kaj; ABILDSKOV, Jens; VON SOLMS, Nicolas. Phase equilibrium modeling of gas hydrate systems for CO₂ capture. **Journal of Chemical Thermodynamics**, [S. l.], v. 48, p. 13–27, 2012. DOI: 10.1016/j.jct.2011.12.039. Acesso em: 11 jul. 2024.
- KONTOTHEORGIS, Georgios M.; VOUTSAS, Epaminondas C.; YAKOUMIS, Iakovos V.; TASSIOS, Dimitrios P. An equation of state for associating fluids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 35, n. 11, p. 4310–4318, 1996. DOI: 10.1021/ie9600203.
- MAGHSOODLOO BABAKHANI, Saheb; BOUILLOT, Baptiste; HO-VAN, Son; DOUZET, Jérôme; HERRI, Jean Michel. A review on hydrate composition and capability of thermodynamic modeling to predict hydrate pressure and composition. **Fluid Phase Equilibria**, [S. l.], v. 472, p. 22–38, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.05.007. Acesso em: 11 jul. 2024.
- MEDEIROS, Fernando De Azevedo; SEGTOVICH, Iuri Soter Viana; TAVARES, Frederico Wanderley; SUM, Amadeu K. Sixty Years of the van der Waals and Platteeuw Model for Clathrate Hydrates - A Critical Review from Its Statistical Thermodynamic Basis to Its Extensions and Applications. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 120, n. 24, p. 13349–13381, 2020. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00494.
- SLOAN, E. Dendy. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **Nature**, [S. l.], p. 353–359, 2003. DOI: 10.1038/nature02135.
- WILCOX, W. I., CARSON, D. B., KATZ, D. L., 1941. Natural Gas Hydrates. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-8490-3.X0001-8>