

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INSTRUMENTAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE HIDRATO

AUTORES:

Pauline Bostelmann, Flávio Neves Júnior, Daniel Rodrigues Pipa, Lúcia Valeria de Ramos Arruda, Rigoberto E. Melgarejo Morales

INSTITUIÇÃO:

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

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

INSTRUMENTAÇÃO PARA CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE HIDRATO

Abstract

Hydrates, also known as clathrates, are crystalline structures formed by water connected by hydrogen bonds that are stabilized by a guest molecule. Hydrates are present in nature and can be formed in some industrial processes, creating obstacles and imposing challenges in the flow assurance area. In oil pipelines, hydrates represent risk and cause difficulties, which may even prevent the flow, causing downtime and losses. Among the instrumentation techniques being proposed one of the most promising is the ultrasound. It has desirable characteristics to the oil industry such as robustness, low cost deployment, easy maintenance, real time operation and non intrusiveness. The main purpose of this paper is to identify hydrate formation process, from its early stages, in order to avoid pipe blockages and unnecessary stops of the production. This study was conducted in a bench test with a thermostatic bath, in which hydrate was formed in different situations and analyzed by different methods and ultrasound frequencies. THF (tetrahydrofuran) was chosen as guest molecule, because it forms hydrates under mild conditions of temperature and pressure, and provides similar structure to hydrates formed by natural gas, present in oil pipelines. Ultrasound signal acquisitions were made during the hydrate formation. The results show changes in acoustic properties of the ultrasonic wave and the possibility to detect the presence and formation of the structure.

Introdução

Escoamentos multifásicos são fenômenos comuns na exploração, produção e transporte de petróleo, que em determinadas condições favorecem a formação de hidratos, impondo desafios na área de garantia de escoamento.

Em tubulações para exploração de petróleo, os hidratos se formam através da combinação de gás natural e água em uma estrutura cristalina. Essa estrutura se assemelha à do gelo e possui algumas propriedades semelhantes. Para a formação são necessárias condições específicas de temperatura e pressão (baixas temperaturas e/ou altas pressões) algo comum em tubulações de petróleo em plataformas *offshore*. (SLOAN et al, 2010).

Usualmente prefere-se impedir a formação dos hidratos, evitando completamente riscos de plugues e bloqueios. Porém com os altos custos para uma prevenção total da formação, algumas empresas fazem a chamada administração de risco de hidratos. É frequentemente difícil detectar hidratos, principalmente em estágios iniciais, antes destes se aglomerarem em um plugue, causando queda de pressão no escoamento. Um plugue de hidrato pode levar vários dias e até semanas para ser removido. (KELLAR et al, 1998). Uma parada na produção pode custar milhões de dólares para a indústria. (GUO et al, 2005).

É possível identificar a formação de hidratos por um bloqueio abrupto seguido de queda de pressão, menor quantidade de água chegando ao separador, menor produção de gás, podendo haver outras mudanças nas condições do sistema. (CHANDRAGUPTHAN; NOUNCHI, 2010).

Varias técnicas de medição têm sido desenvolvidas nos últimos anos, buscando soluções para aplicações de escoamentos multifásicos em laboratórios de pesquisa. Algumas técnicas foram desenvolvidas para detectar a formação de hidrato como a medição pela constante dielétrica (ZAIN et

al, 2005), espectrografia Raman (SHARMA et al, 2005) e o ultrassom (MAZLOUM et al, 2011), trabalhando com velocidade acústica. Instrumentação para identificar constante dielétrica costuma ser invasiva e espectroscopia Raman tem um custo elevado.

Entre as técnicas de instrumentação sendo propostas se destaca a de ultrassom, uma técnica de medição não-invasiva e não-intrusiva, o que oferece vantagens por não interferir no escoamento, além de necessitar de baixos níveis de energia. Pode ser aplicada para tanques e tubulações em condições normais de temperatura e pressão assim como em temperaturas e pressões mais elevadas.

Geralmente, existem quatro parâmetros acústicos que podem ser utilizados como indicação da cristalização do hidrato: a velocidade, a amplitude, o espectro de frequência e o desvio de fase. Entre eles o espectro de frequência e a amplitude são bastante estáveis para mudanças de temperatura e pressão, e sensíveis ao aparecimento de partículas em soluções baseadas na absorção característica e dispersão da energia sonora. A velocidade é mais sensível à temperatura do que a nucleação devido à quantidade limitada de núcleos de hidrato. (ZAIN et al, 2005).

Este trabalho tem como objetivo identificar utilizar o ultrassom para detecção do hidrato ao verificar as propriedades acústicas que mudam com a formação, auxiliando na identificação desta estrutura em tubulações e a caracterizando.

Metodologia

Para identificação do hidrato em formação escolheu-se por utilizar uma técnica de instrumentação ultrassônica por pulso-eco (Figura 1). Para estes estudos optou-se por utilizar a técnica para identificar a formação de forma estática, sem indução de movimento.



Figura 1 – Método de aquisição de ultrassom utilizado

Nesta modalidade é necessário que existam elementos que possam causar reflexão do pulso de ultrassom. Esses elementos podem ser as interfaces com propriedades acústicas diferentes. Materiais com impedâncias acústicas diferentes não transmitem a intensidade total do pulso de ultrassom de um meio para o outro. Com isso é possível identificar quando há mudança de um material para outro, ou quando há partículas em suspensão, por exemplo.

Para o estudo optou-se por formar hidratos de THF, que possuem a estrutura similar à dos hidratos de gás, e que pode ser formado em condições mais amenas de temperatura e pressão, não havendo necessidade de pressurizar a célula de formação. Outra vantagem do THF é a temperatura de formação do hidrato, que é maior do que a do gelo, o que garante que a estrutura cristalina formada é apenas hidrato.

A formação do hidrato foi realizada em um banho termostático na temperatura de 0,5°C. No processo de formação foi realizada uma mistura de água destilada com THF, na proporção de 19g de THF para cada 100g de solução. Isso garante que toda a mistura seja consumida no processo. Essa mistura era então resfriada no banho por 2 horas, a fim de facilitar o processo de formação garantindo

um resfriamento uniforme da mistura. Então o hidrato era formado a primeira vez com uso de agitação, pois a interação molecular acelera o processo.

A partir deste momento o hidrato era formado de forma estática no recipiente, utilizando a água dos hidratos previamente dissociados. Como há uma propriedade chamada efeito de memória, as formações seguintes aconteciam em tempo reduzido, contanto que o hidrato não fosse dissociado em temperatura alta, o que causa perda do efeito de memória.

A Figura 2 representa a bancada desenvolvida, com o posicionamento do recipiente e transdutores dentro do banho termostático. O recipiente foi desenvolvido em acrílico com uma espessura de 3 mm para fins de casamento acústico.

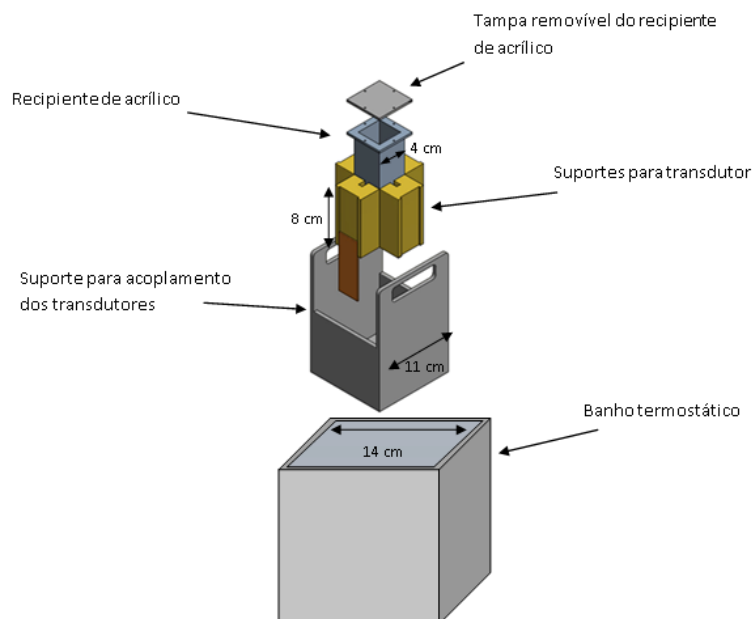


Figura 2 – Representação dos recipientes da bancada experimental

A bancada experimental utiliza apenas um transdutor para o arranjo pulso-eco, para o qual optou-se por deixar o transdutor a uma distância fixa do recipiente, evitando o campo próximo do transdutor, problema que precisa ser contornado em ensaios submersos e não interfere no primeiro arranjo. Em ambos os casos o fluído do banho é utilizado para o acoplamento do sinal. A bancada foi desenvolvida de modo a replicar ensaios nas mesmas condições repetidas vezes, de acordo com a Figura 3.

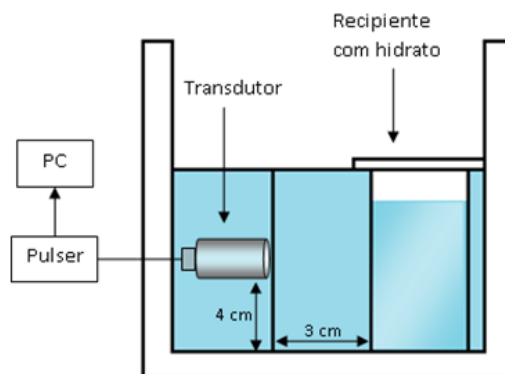


Figura 3 – Representação da bancada experimental

Para os testes utilizou-se um transdutor imersível com frequência central de 5MHz fabricado pela Panametrics®. Para excitação dos transdutores utilizou-se um *pulser* da Panametrics®, modelo 5077PR, e para a aquisição dos sinais um PXI 1000B da National Instruments®. O PXI foi utilizado com taxa de amostragem de 60MSa/s e o *pulser* utilizado na frequência de 1kHz e com 300 V, com ganho analógico de 10dB. O tempo armazenado a cada medição era de 1s, medindo assim 1000 pulsos cada vez. O programa de aquisição foi desenvolvido em LabView®.

As informações necessárias para análise das ondas são a velocidade do som no meio e a impedância acústica que permitem saber o coeficiente de reflexão nas interfaces e analisar as mudanças ocorridas devido à presença do hidrato. Também foram feitas análises na amplitude do sinal do ultrassom, comparando a referência com os sinais ao longo do processo.

Assim, foi obtido um sinal de referência sem hidrato, utilizando pulso-eco, o qual fornece a comparação e os parâmetros necessários para análise da formação, especificada na Figura 4. Essa onda referência que será comparada com as adquiridas ao longo do tempo, a fim de averiguar os parâmetros de ultrassom que mudam no tempo. Os sinais adquiridos receberam um pré-processamento, que reduz ruído através do cálculo da média dos pulsos adquiridos.

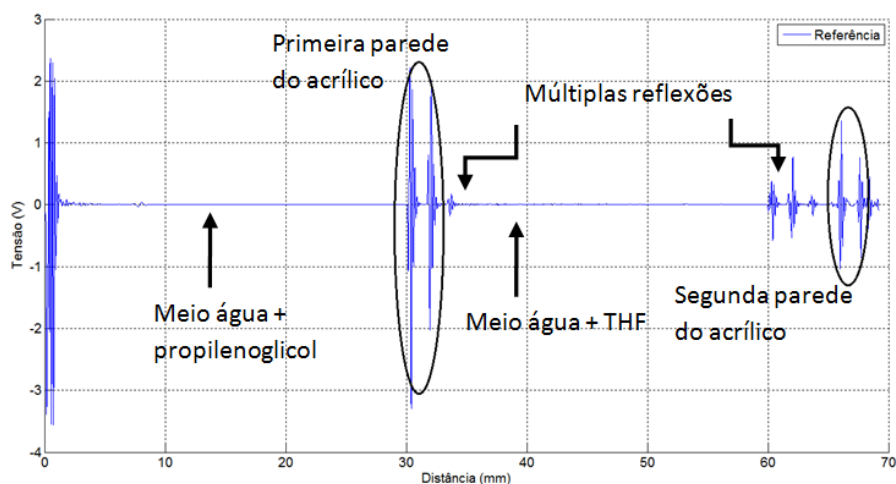


Figura 4 – Onda de ultrassom obtida (sem hidrato)

Analisando a primeira interface acrílico/água + THF, a qual se transforma em acrílico/hidrato, tem uma diferença no coeficiente de reflexão. Com este coeficiente de reflexão, e com a impedância acústica do acrílico, conhecida, é possível traçar um perfil de impedância acústica ao longo da formação do hidrato. A impedância acústica foi calculada pela equação:

$$Z = \rho V \quad (1)$$

na qual ρ é a densidade do líquido e V a velocidade acústica, utilizando a proporção conhecida das substâncias utilizadas. Para a reflexão em cada interface foi utilizada a equação:

$$R = \left(\frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \right)^2 \quad (2)$$

na qual R é o coeficiente de reflexão.

Resultados e Discussão

Por análise das características da onda se chega às velocidades e às impedâncias acústicas dos meios. Observa-se que boa parte do sinal é transmitida e com esses dados é possível trabalhar em cima da mudança de impedância acústica ao longo da mudança da substância.

Tabela 1 – Características acústicas dos meios

	Velocidade do Som (cm/μs)	Impedância Acústica (Rayl/cm ²)	Coefficiente de reflexão com o meio anterior (%)
Água + propilenoglicol	0,179	0,183	-
Acrílico (tabelado)	0,297	0,315	7%
Água + THF	0,16	0,155	11,6%

Nas Figuras 5 e 6 a seguir são representados os sinais de resposta obtidos, depois do pré-processamento, para vários tempos e comparados com a referência já analisada, a fim de observar a evolução do sinal ao longo do tempo de formação do hidrato.

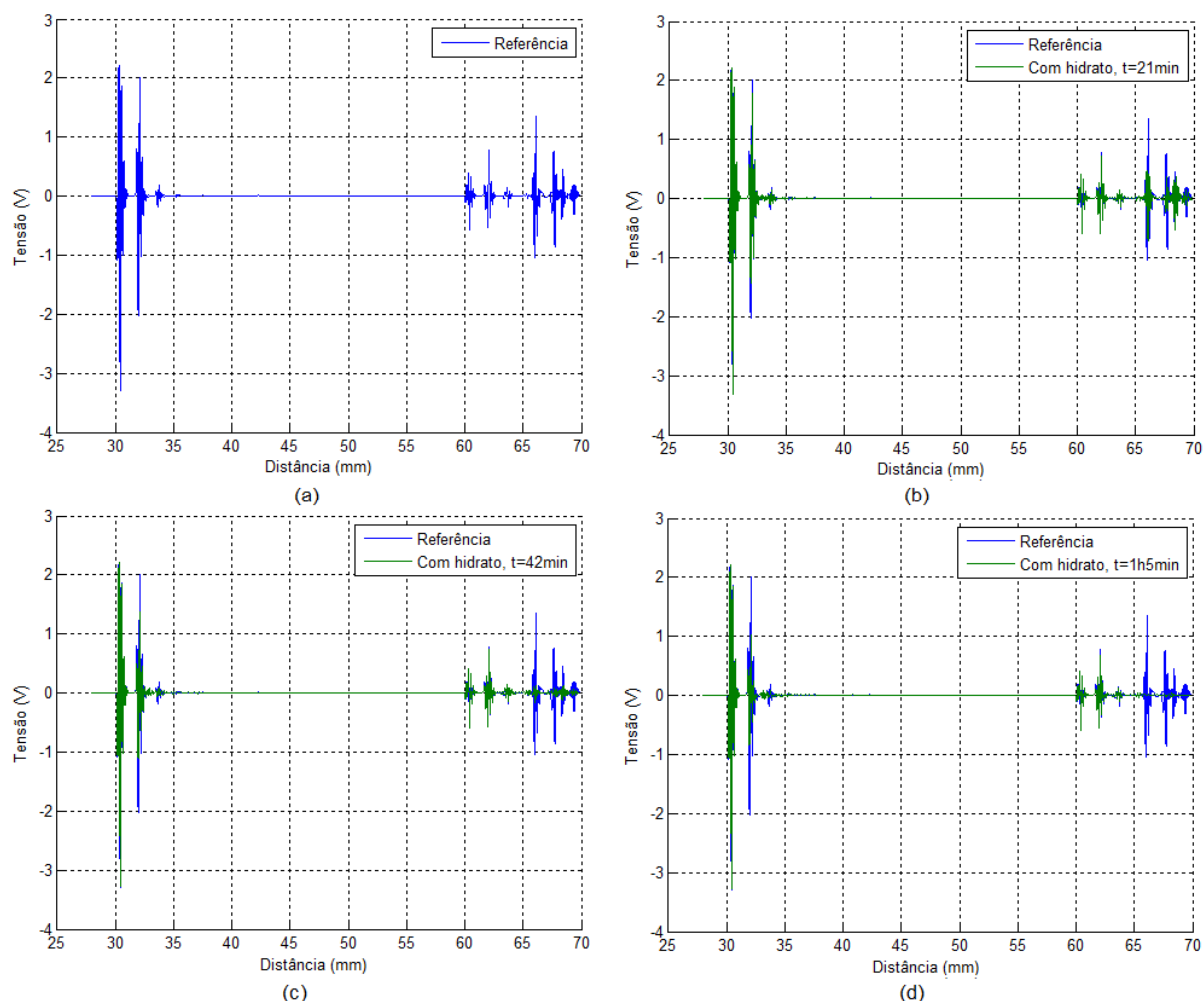


Figura 5 – Ondas de ultrassom obtidas durante a formação. (a) Referência (b) Aquisição com 21 minutos (c) Aquisição com 42 minutos (d) Aquisição com 1 hora e 5 minutos

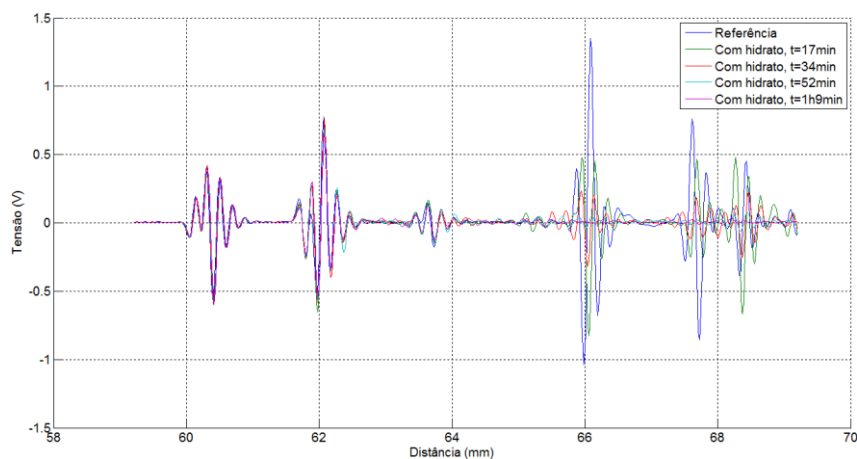


Figura 6 – Comparação interface hidrato/acrílico (segunda parede do acrílico)

Na Figura 6 observa-se que o sinal da segunda interface de acrílico é perdido com o tempo e começam a ser visíveis apenas as múltiplas reflexões da primeira interface. A diminuição da amplitude do sinal de ultrassom se dá de maneira bem visível, porém relativamente lenta. Após 1 hora já não se observa mais o sinal. A diminuição da amplitude é explicada pela propriedade de espalhamento da onda de ultrassom, que pode ser comum em sólidos, como o gelo, explicado na Figura 7.

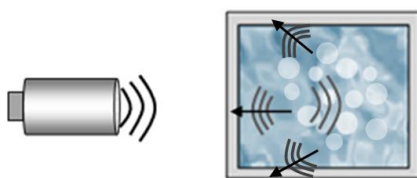


Figura 7 – Espalhamento da onda de ultrassom

A mesma análise de amplitude pode ser aplicada na primeira parede do acrílico, verificando os efeitos da formação na interface acrílico/água + THF. As modificações nas ondas podem ser visualizadas na Figura 8.

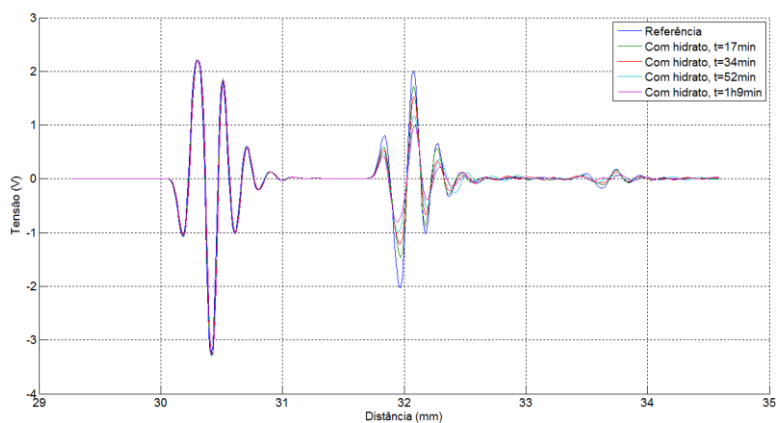


Figura 8 – Comparação interface acrílico/ água + THF transformando em hidrato (primeira parede do acrílico)

Nessa Figura verifica-se que a primeira onda (água + propilenoglicol/acrílico) permanece igual ao longo da formação. Em seguida a atenuação na interface acrílico/água + hidrato de THF, devido à mudança de impedância. E por fim o sinal sofre perturbações devido às múltiplas reflexões do cristal e espalhamento, comprovando as análises feitas.

Conclusões

O trabalho tinha como objetivos utilizar da técnica de ultrassom para caracterizar a formação de hidrato, através da análise de propriedades acústicas. Assim, foram medidos e calculados os parâmetros desconhecidos dos materiais dos testes. O arranjo escolhido facilitou os testes, tendo em vista que os materiais possuem bom acoplamento acústico.

Os resultados obtidos mostram que o ultrassom é uma técnica robusta para se utilizar com hidrato, podendo se observar resultados visíveis em um tempo consideravelmente reduzido. Foi possível verificar mudanças nas propriedades acústicas da onda, na amplitude e comportamento do sinal, ao longo do tempo.

Com os dados obtidos foi possível identificar um perfil característico do hidrato em ultrassom, podendo futuramente criar um padrão de identificação da formação do hidrato. Em trabalho futuros, pretende-se trabalhar com formação não estática, a fim de se aproximar da formação em escoamento.

Agradecimentos

Apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP –, do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT –, do Programa de Formação de Recursos Humanos da PETROBRAS - PRH10-UTFPR e da Repsol-Sinopec.

Referências Bibliográficas

CHANDRAGUPHTAN, B., NOUNCHI, G. B. **Detecting and Dealing with Hydrate Formation**. PTQ, 27–31. 2010.

GUO, B., SONG, S., GHALAMBOR, A., CHACKO, J.. **Offshore Pipelines**. Gulf Professional Publishing, 2005.

KELLAR, S.K., SELIM, M.S., SLOAN, E.D.. **Hydrate Dissociation Rates in Pipelines**. Fluid Phase Equilibria, vol. 150–151, pp. 371-382, 1998.

MAZLOUM, S., CHAPOY, A., YANG, J., TOHIDI, B. **Developing a Robust Hydrate Early Warning System**. 7th International Conference on Gas Hydrates. vol. 44. 2011.

SHARMA, S. K., MISRA, A. K., SHARMA, B. **Portable Remote Raman System For Monitoring Hydrocarbon, Gas Hydrates and Explosives in the Environment**. Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy. vol. 61. (10) pp: 2404-12. 2005.

SLOAN, E. D., KOH, C. A., SUM, A. K. **Natural Gas Hydrates in Flow Assurance**. 1ª Edição, E.U.A., Editora Gulf Professional Publishing, 2010.

ZAIN, Z. M., YANG, J., TOHIDI, B., HERIOT-WATT, U., CRIPPS, A., HUNT, A. **Hydrate Monitoring and Warning System: A New Approach For Reducing Gas Hydrate Risks**. SPE Europec/EAGE Annual Conference. Society of Petroleum Engineers. 2005.