

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

REOLOGIA DE PASTAS DE HIDRATOS DE THF

AUTORES:

Paulo Henrique de Lima Silva, Mônica Feijó Naccache, Paulo Roberto de Souza Mendes

INSTITUIÇÃO:

Pontifícia Universidade Católica-RJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

REOLOGIA DE PASTAS DE HIDRATOS DE THF

Abstract

One of the big issues of the oil industry is the blockage of pipeline due to hydrate formation. Hydrates of natural gas are formed by the association of water and light hydrocarbon molecules in a given organized structure, in conditions of high pressure and low temperature. The hydrates are crystalline solids that resemble ice. Depending on the amount of hydrates formed, the pipeline may become fully blocked. Since the cost to remove hydrates is very high, an alternative commonly employed is to use anti-agglomerants, and then operate the pipeline with hydrate slurries. Therefore, it is important to know the rheology of these hydrate slurries, in order to better understand and optimize the flow throughout the pipelines. In this work we study the rheology of hydrate slurries, formed at atmospheric pressure in a mixture of water and tetrahydrofuran (C_4H_8O , hereinafter THF). THF form hydrates at atmospheric pressures, even at temperatures above $0^\circ C$. Rheological tests are carried out for different fluids compositions. Transient and steady state results are obtained, showing that the rheology is strongly affected by agglomeration and breakdown of hydrate crystals that happen simultaneously, as hydrate is forming.

Keywords: hydrate slurry, rheology, complex fluid.

Introdução

A maior parte da produção de petróleo do Brasil é proveniente do mar (Fig. 1), cerca de 93% (noventa e três por cento), segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2016). Diante deste desafio, inúmeros problemas surgem durante a exploração desse petróleo, especialmente em lâminas d'água profundas e ultras profundas (define-se lâminas d'água rasa, profunda e ultra profunda aquelas situadas, respectivamente, até 300m, entre 300m e 1000m, e acima de 1000m). Esta produção é escoada por meio de longas tubulações denominadas de linhas de produção.

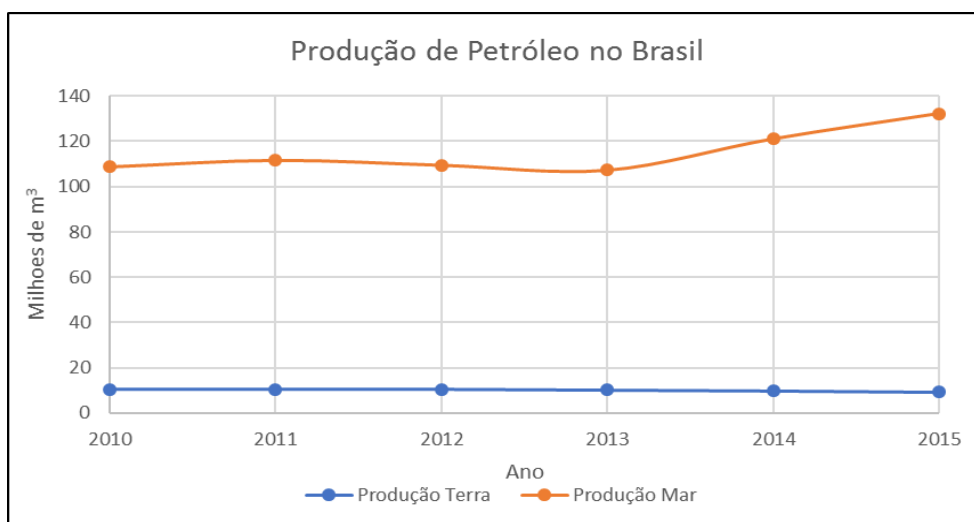


Figura 1 - Produção de petróleo por localização - Terra e Mar, 2010 até 2015 (ANP, 2016).

Um problema comum que pode ocorrer, devido às qualidades particulares nestas linhas de produção é o surgimento de hidratos, condições de baixa temperatura (Fig. 2), por volta de $5^\circ C$ (temperatura média da água no leito marinho no Estado do Rio de Janeiro), e altas pressões (Cardoso, 2007). Em

média, a temperatura do leito marinho no Oceano Atlântico é de aproximadamente 4°C (Marins *et al.*, 2010).

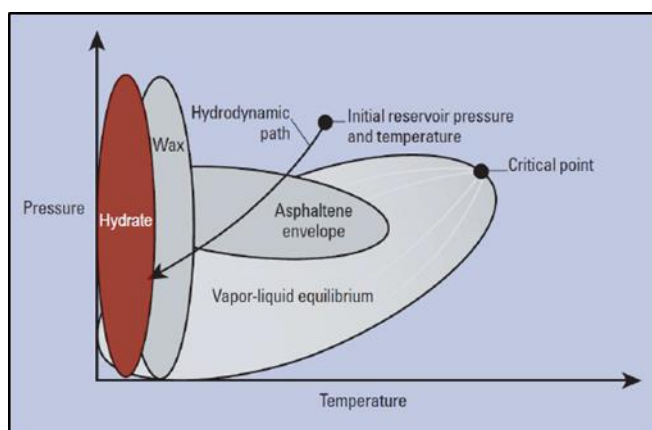


Figura 2 - Cenário de formação de hidratos, altas pressões e baixas temperaturas. Fonte: Sum, 2015.

Outras variáveis que determinam a formação de hidratos incluem a composição do fluido que está escoando no sistema, agitação, superfície de contato para formação de cristais, aglomeração e a salinidade (Sloan e Koh, 2008).

As técnicas de prevenção de hidratos partem desde a utilização de inibidores de sua formação e anti-aglomerantes, até o aquecimento e isolamento das linhas de produção (Cochran, 2003). Ainda segundo o autor, o controle e remediação de hidratos é um dos maiores desafios no desenvolvimento de campos de petróleo em águas profundas. É necessária uma quantidade significativa de esforço na fase de concepção para desenvolver um sistema de produção que permita o controle dos hidratos com um nível de risco aceitável.

A formação de hidratos na indústria petrolífera foi relatada pela primeira vez por Hammershmidt (1934), em seu estudo foi mostrado que o entupimento dos tubos de gás durante os meses de inverno ocorreu devido à aglomeração de hidratos. Além disso, o autor estudou os efeitos da temperatura, pressão e composição da mistura de água e gás na formação de hidratos. Dependendo da quantidade de hidratos formados a tubulação pode ficar completamente bloqueada, provocando paradas não programadas em operações, por exemplo, a perfuração e a completação de poços (Santos, 2006).

Objetivos

O presente estudo tem como objetivo geral aplicar conhecimentos da área de reologia para o desenvolvimento de um fluido modelo simples, que envolvam poucos riscos sob o ponto de vista laboratorial, sem a utilização de altas pressões, mas ao mesmo tempo manter uma relação com os parâmetros reais de uma dada operação. Para isso será utilizado apenas um sistema contendo água e tetrahidrofurano a pressão ambiente. Quando os primeiros cristais surgem e o fluido passa a ter partículas suspensas, ocorrem determinadas modificações nesses parâmetros reológicos, tais como: viscosidade, módulos elástico e viscoso, entre outras, que podem ser detectadas e analisadas para que tais cristais não se aglomerem, formando tampões ou impedindo a circulação normal dos fluidos nos sistemas.

Justificativa

A escolha pela temática envolvida se deu pela possibilidade de, no futuro, aplicar o conhecimento desenvolvido em técnicas que possam prever e prevenir que os hidratos se acumulem, ou se formem, utilizando como possíveis parâmetros de entrada em um modelo, de tais parâmetros que foram evidenciados pela reologia do fluido durante o processo de aparecimento dos primeiros cristais.

Academicamente o desenvolvimento do projeto é atraente, pois o estudo da formação de hidratos sugere um projeto multidisciplinar, pois demanda conhecimentos vinculados à Engenharia Mecânica, Química, Física e Reologia, dentre outros, transformando o projeto em um grande desafio científico. Além desses conhecimentos, conceitos e metodologias de projeto e de pesquisa são de suma importância para se alcançar os objetivos desejados.

Materiais e Métodos

A reologia de suspensões e/ou pastas de hidratos é estudada usando um sistema modelo formado por uma mistura de água deionizada, obtida a partir de um sistema de purificação de água por meio de osmose reversa modelo OS10 LX fabricado pela Gehaka peso molecular igual a 18,01 g / mol, densidade igual a 997 kg / m³, e viscosidade igual a 0,93 10⁻³ Pa.s, e THF (C₄H₈O), produzido pela Sigma-Aldrich com concentração acima de 99%, peso molecular 72,11 g/mol, densidade 890 kg/m³, viscosidade cinemática 0,512 mm²/s a 25 °C (77°F). Além de ser totalmente solúvel em água, o THF forma hidratos à pressão atmosférica, e em temperaturas acima de 0°C.

Água deionizada + THF
THF - propriedades (25°C):
Peso molecular: 72,11 g/mol
$\rho=890 \text{ kg/m}^3$
$\eta=4,56 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$
Água deionizada- propriedades (25°C):
Peso molecular: 18,01 g/mol
$\rho=997 \text{ kg/m}^3$

Quadro 1 - Propriedades do THF e da água deionizada.

A mistura é preparada adicionando THF à água deionizada e misturando manualmente ambos os fluidos para obter homogeneização. São preparados três sistemas com diferentes concentrações de THF em água: 30%, 35%, e 40% em peso.

Dyadin *et al.* (1973) mostraram que todo o THF seria encapsulado por água numa razão molar de 1:17, o que conduz a uma concentração de THF igual a 19% em peso. Uma balança semi-analítica (BG4400, Gehaka) é usada para pesar a quantidade de cada fluido na mistura. As soluções são armazenadas em recipientes fechados para evitar a evaporação antes do início dos ensaios reológicos, o que geralmente leva alguns minutos. A mistura é transferida para o reômetro utilizando uma seringa de vidro, para evitar a corrosão, uma vez que o alto poder de corrosão do THF sobre a borracha de uma seringa descartável comum, poderia acarretar em um carregamento de impurezas para a realização dos testes reológicos.

A reologia das suspensões de hidratos é obtida usando os reômetros rotacionais Physica MCR501, da Anton Paar e Discovery HR-3 (DHR-3), da TA Instruments. O primeiro é usado com uma geometria de cilindro concêntrico liso e ranhurado, e o segundo é usado com cilindros concêntricos ranhurados, para avaliar se o deslizamento de parede é um problema para os sistemas utilizados.

Para o Physica MCR501, a geometria lisa tem o raio exterior (cilindro estacionário) igual a 14,460 mm, o raio interno (cilindro giratório) igual a 13,332 mm e a altura igual a 40,017 mm. A geometria ranhurada apresenta as seguintes dimensões: raio interno igual a 13,330 mm e altura igual a 40,00 mm, enquanto o cilindro estacionário apresenta raio igual a 14,460 mm. Para o DHR-3, a geometria ranhurada tem um raio do cilindro exterior igual a 24 mm, um raio interno do cilindro igual a 20 mm e uma altura igual a 42 mm.

O procedimento experimental é descrito como se segue:

- Os fluidos são preparados à temperatura e pressão ambiente e são transferidos suavemente para o copo das geometrias destacadas usando a seringa de vidro. A temperatura é ajustada usando uma placa Peltier. Os testes começam a partir da temperatura do laboratório, em torno de 22°C, para 1°C em 1 hora. Nos primeiros 5 minutos o reômetro impõe um decaimento de 0,07° C por segundo. Após essa etapa, a temperatura de 1° C é mantida até o início do teste.
- Cinco minutos antes de se atingir o tempo final de 1 hora, é introduzida uma pequena perturbação no sistema para induzir a formação de hidratos, passando uma haste flexível embebida com uma pequena quantidade do fluido que está sendo testado, na borda da geometria. O tempo de aparecimento dos primeiros cristais de hidratos dependerá da temperatura do teste e da concentração de THF na amostra.

Resultados e Discussão

A Fig. 3 mostra a comparação da temperatura de formação de hidratos com os resultados obtidos por Dyadin *et al.* (1973), para diferentes valores de concentração de THF. Pode-se notar que existe uma boa correlação entre os resultados obtidos com a temperatura de formação, apesar dos valores finais de temperatura, onde se obteve a formação de hidratos, divergir levemente. O comportamento da curva obtida é bem semelhante, visto que as condições de testes não foram precisamente as mesmas, por exemplo, no caso deste trabalho os testes foram realizados no próprio reômetro.

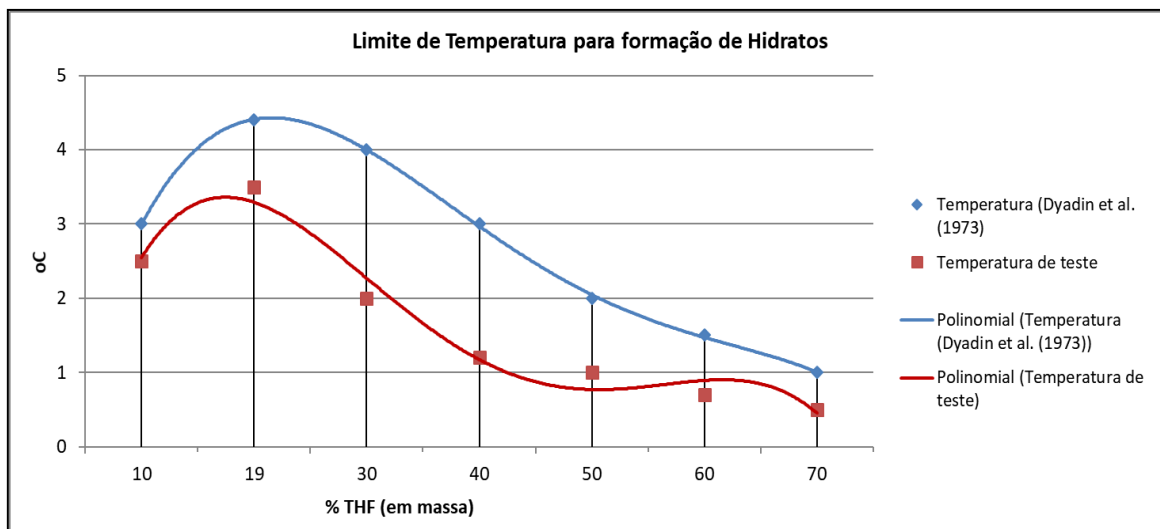


Figura 3 - Comparativo entre temperatura de formação de hidratos e concentração de THF em massa.

Um teste para verificar a consistência da pasta de hidratos, formada entre as diversas concentrações, foi realizado a uma taxa de cisalhamento constante ($500s^{-1}$), na mesma temperatura ($1^{\circ}C$) e com as três concentrações propostas: 30%, 35% e 40% em massa de THF (Fig. 4). Conforme a concentração de THF no sistema vai aumentando, mais pastoso o sistema se torna. A concentração de 30% forma uma estrutura mais rígida, a concentração de 35% forma uma estrutura menos estruturada, com um aspecto mais pastoso, e, por fim, a concentração de 40% forma uma estrutura semilíquida com muitos cristais em suspensão (Fig.5).

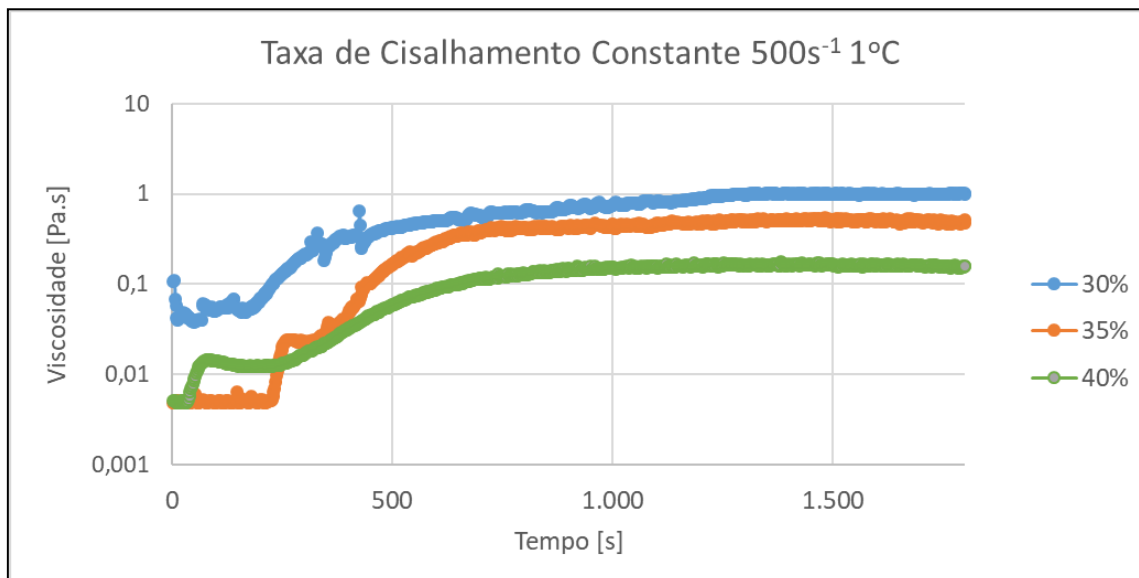


Figura 4 - Comparação entre a viscosidade da pasta de hidratos de THF em diferentes concentrações.

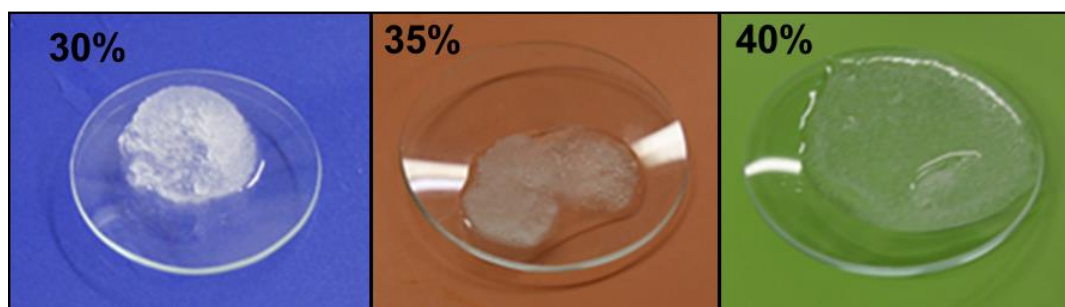


Figura 5 – Pasta de hidratos de THF: 30%, 35% e 40% em massa de THF.

Uma vez que o processo de formação de hidratos é exotérmico (Nakajima *et al.*, 2008), podemos observar no reômetro um aumento na temperatura de teste, mesmo que a temperatura seja controlada. Perto do ponto de formação, a temperatura aumenta e depois é corrigida pelo reômetro para o valor controlado (1°C). Pode-se observar que as pastas de hidratos se formam mais rapidamente para maiores valores de taxas de cisalhamento, onde também os valores de temperatura são maiores, indicando que o processo é fortemente afetado por este parâmetro (Peixinho *et al.*, 2010). A temperatura máxima da amostra em função da taxa de cisalhamento para a concentração de 30% em massa de THF é mostrada na Fig. 6.

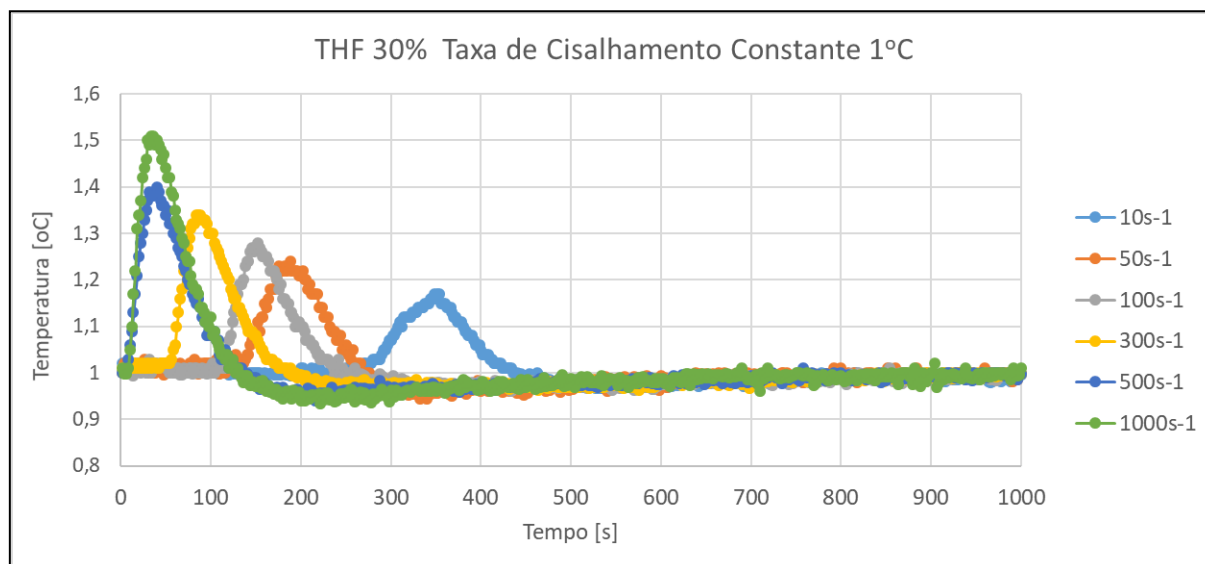


Figura 6 - Picos de temperatura em diferentes taxas de cisalhamento

Na Tab. 1 é mostrado o valor máximo da temperatura nas taxas de cisalhamento apresentadas na Fig. 6 (10s^{-1} , 100s^{-1} , 500s^{-1} e 1.000s^{-1}) para as três concentrações de THF em massa (30%, 35% e 40%), assim como o tempo correspondente a esse pico de temperatura.

Tabela 1 - Temperatura máxima e tempo de pico versus taxa de cisalhamento.

Taxa de Cisalhamento (s^{-1})	Temperatura Máxima (°C)			Tempo de Pico (s) de Temperatura		
	Concentração de THF			Concentração de THF		
	30%	35%	40%	30%	35%	40%
10	1,17	1,16	1,07	354	348	936
100	1,27	1,22	1,2	154	168	200
500	1,4	1,32	1,26	40	50	70
1000	1,5	1,42	1,33	30	36	48

Os resultados mostram o aumento da temperatura máxima à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Nota-se também que a temperatura máxima tende a ser maior em concentrações mais baixas de THF. Em relação ao tempo, podemos observar que o processo de formação tende a começar mais rápido para concentrações mais baixas de THF e maiores taxas de cisalhamento.

Testes de tensão constante, para obtenção da tensão limite de escoamento foram realizados para as três concentrações de THF em massa. A Fig. 7 mostra um desses testes, para a concentração de 35% de THF em massa. A tensão limite de escoamento encontrada foi de 398Pa.

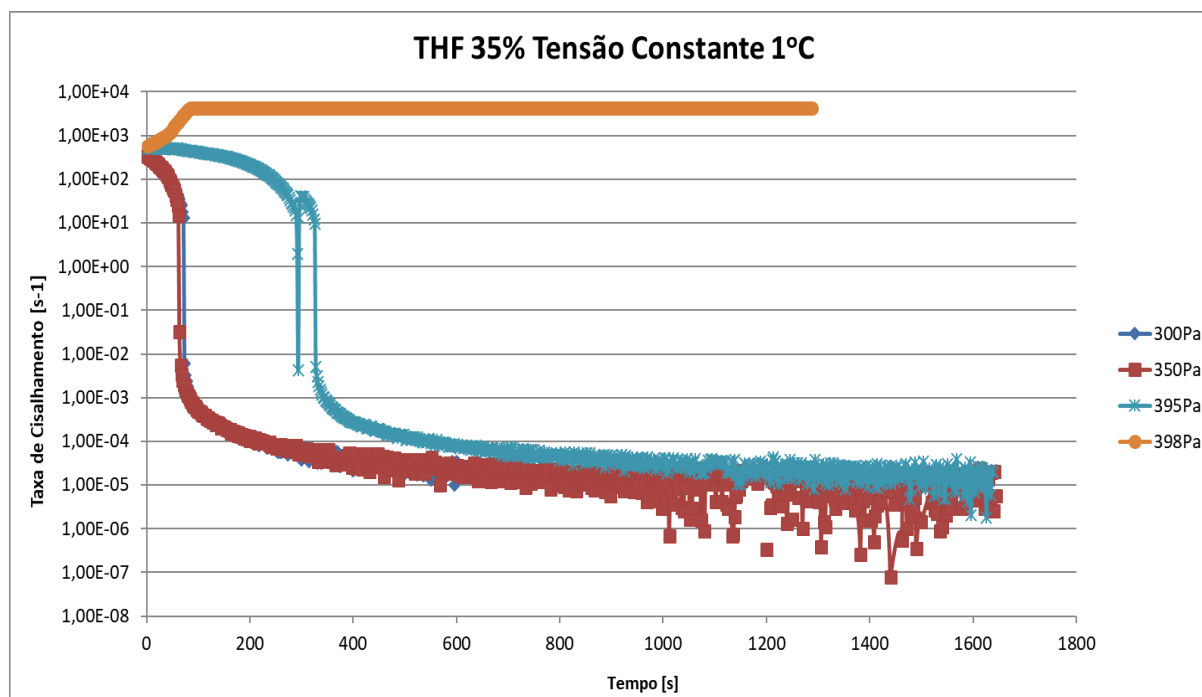


Figura 7 – Teste de tensão constante para a concentração de 35% de THF em massa.

Para as demais concentrações, 30% e 40% de THF em massa, foram encontrados os valores de 415Pa e 16Pa, respectivamente. Os valores encontrados nos testes de tensão constante seguem a tendência mostrada na estrutura de cada uma das concentrações da Fig. 5, onde o conforme o excedente de THF vai aumentando, proporciona cada vez mais fluidos não-estruturados.

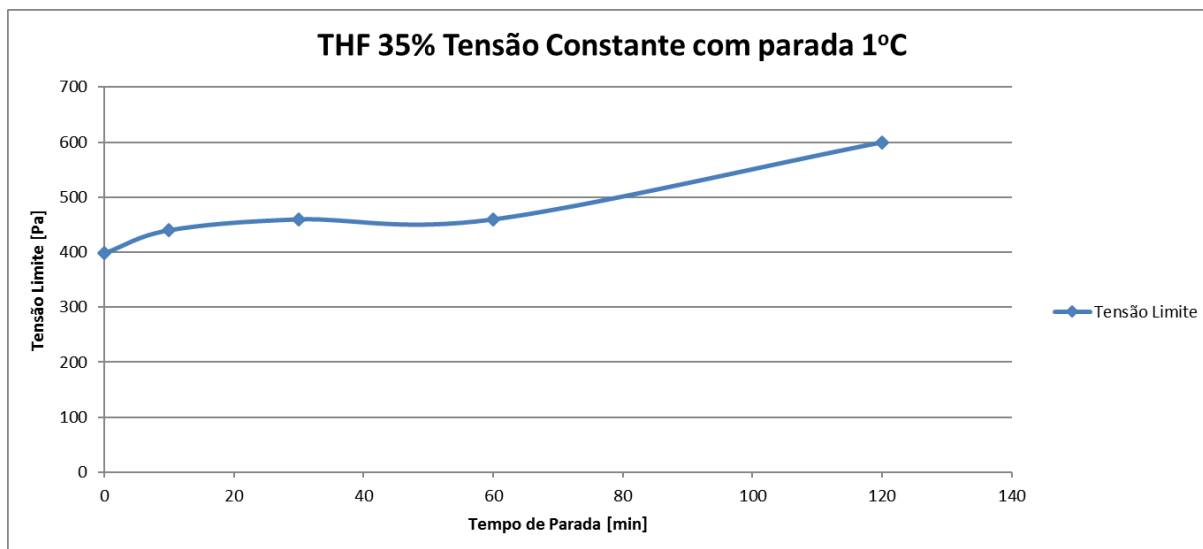


Figura 8 – Teste de tensão constante com parada antes da medição.

Outro tipo de teste muito interessante é analisar após a formação da pasta de hidratos deixar a mesma em repouso por um tempo. Os tempos escolhidos de repouso foram 10 min, 30min, 60min e 120min. Para a concentração de 30% em massa de THF qualquer que fosse o tempo, até mesmo 10min o reômetro atingiu o limite de tensão, assim sendo não foi possível medir uma tensão limite para tal concentração. Os resultados da concentração de 35% em massa de THF são mostrados na Fig. 8, onde a tensão limite mudou conforme aumentou o tempo de repouso da amostra. Para a concentração de 40% em massa de THF não houve alteração no valor encontrado qualquer que seja o tempo deixado a amostra em repouso.

Conclusões

Devido à complexidade do estudo reológico de pastas de hidratos envolvendo altas pressões e baixas temperaturas, um sistema mais simples foi escolhido, envolvendo apenas água com THF. Até o momento, todos os parâmetros avaliados corroboraram com os estudos na literatura em geral envolvendo hidratos em sistemas mais complexos, mostrando a efetividade do sistema.

Tais comportamentos podem ser encontrados durante a exploração e transporte de óleo e gás em condições reais de passagem, onde um bloqueio total ou parcial pode acontecer, conforme a quantidade de hidratos formada e seu tempo de repouso, uma vez que se houver uma quantidade suficiente para bloquear a tubulação esse fenômeno vai ocorrer muito rapidamente. Diante das evidências de formação de hidratos, os engenheiros responsáveis podem adotar métodos para o deslocamento da pasta (suspensão) ou até mesmo para evitar a sua formação (inibidores e aquecimento, por exemplo).

O entendimento reológico torna-se importante na predição das condições de formação, escoamento e estrutura da pasta de hidratos formada. Tal comportamento reológico pode embasar decisões quanto ao processo de deslocamento e deposição de hidratos em tubulações, equipamentos ou estruturas relacionadas ao transporte de óleo e gás, pois o campo de velocidade, taxas de cisalhamento e tensões envolvidas, são variáveis que afetam não só a estrutura do sistema com hidratos, mas também a forma como essa pasta vai escoar.

Os próximos estágios desse estudo envolvem emulsões de água em óleo sob pressão, utilizando diversos gases, aproximando, assim, ainda mais dos casos reais encontrados na indústria do petróleo e gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – **Produção nacional de petróleo e LGN (metros cúbicos)**. 2016. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>. Acesso em: 12 de mai. de 2017.

CARDOSO, R. de A. **Evolução termo-tectônica da plataforma continental do Estado do Rio de Janeiro**. Dissertação de Mestrado, Coordenação de Geofísica, Observatório Nacional. Rio de Janeiro. 179p. 2007.

DYADIN, Y.A et. al. **The system water-tetrahydrofuran in the crystallization region at pressures up to 9mbar**. Doklady. Chemistry, 208. pp 9-12. 1973.

COCHRAN, S. **Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments**. OTC 15255. 2003.

HAMMERSCHMIDT, E.G. **Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines**. Ind. Eng. Chem.v. 26. Estados Unidos. p. 851 - 855. 1934.

MARINS, R. V.; *et al.* **Glossário de oceanografia abiótica**. Universidade Federal do Ceará - LABOMAR/NAVE. 144p. Fortaleza. 2010.

NAKAJIMA, M. *et al.* **Clathrate Hydrate Formation from Cyclopentane-in-Water Emulsions**. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47. pp 8933–8939. 2008.

PEIXINHO, J. *et al.* **Rheology of Hydrate Forming Emulsions**. American Chemical Society. Langmuir, 26 (14). pp 11699–11704. 2010.

SANTOS, O. L. A. **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultra profundas**. Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás. Domingos Martins. 7p. 2006.

SLOAN, E. D.; KOH, C. A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. 3.ed. Boca Raton, FL. CRC Press. 758p. 2008.

SUM, A. K. **Gas Hydrates in Flow Assurance**. Workshop – Módulo 2, p.7. Departamento de Engenharia Mecânica – UFTPR. Curitiba. 2015.