

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



PREVISÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATO EM LINHAS DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO
E GÁS

Luana Caroline da Silveira Nascimento e Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º 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.

PREVISÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM LINHAS DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS

Abstract

An inherent problem in the production or transport of natural gas is the formation of gas hydrates, which can lead to safety risks for considerable production and transportation systems. Therefore, the knowledge of the conditions in which the hydrate is formed is necessary so that preventive measures can be taken and the operational safety of the production and disposal system guaranteed. In the last 50 years, several models that require more complicated and longer calculations have been proposed for the prediction of the conditions of the formation of natural gas hydrates. Thus, the accuracy of the estimation of the formation of natural gas hydrates is extremely important to optimize the cost of piping systems and processing units. For these reasons, it is essential to develop a reliable and simple method for petroleum and gas professionals. Understanding how, when and where the gas hydrate is formed gives the engineer devices to slow the appearance of the first crystals. The objective of this study is to use a current empirical correlation with the traditional methods in the literature for the estimation of the condition of formation of natural gas hydrates, and which type of inhibitor should be used in case of imminent hydrate formation. These results need to be satisfactory from the point of view of guarantee of responses in line with the reality of production allowing the operator to make preventive decisions, ensuring the continuation of the operation. In this way, the correlation of Safarmizaei (2015) was used and compared with the more traditional methods to predict hydrate formation temperature. The results showed that the Katz method, published in the literature, reached TFH of 18.89 ° C, while Safamarzaei indicated a temperature of 17.45 ° C, confirming good agreement with the experimental data. In order to calculate inhibitor injection rate, it was used the traditional Hammerschmidt equations (1938) and it was chosen to use Ethanol, being the most used in Brazil in marine units simulating the operating conditions.

Keywords: Natural Gaz; hydrate formation; Inhibitor.

Introdução

A indústria do gás natural no Brasil e no mundo tem apresentado índices significativos de crescimento e reforça, a cada dia, sua posição de ser importante alternativa energética. No final de 1999, o aumento do volume de reservas de gás natural de origem nacional (Bacia de Campos, Santos e Urucu) e a ampliação da rede de transporte (gasodutos) foram os principais responsáveis por essa mudança. (MARTINEZ, 2009). A prospecção do gás natural ocorre em áreas cada vez mais inóspitas do ponto de vista de produção e transporte. Com o surgimento de novas tecnologias para alcançar maiores profundidades é fundamental a demanda de mais esforços por parte dos pesquisadores e profissionais da área para buscar técnicas mais precisas para delimitar a garantia de escoamento do gás. Problemas como a formação de blocos de hidrato dificultam o escoamento e por muitas vezes o impedem.

O hidrato é definido como uma solução sólida, visualmente similar ao gelo, de composição mal definida entre moléculas de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e água, trata-se de cristais formados pelos componentes do gás natural em presença de água (VAZ, 2008). Segundo Santos (2006), a formação de hidratos pode causar problemas como: entupimento das choke lines e das kill lines (tubulações de acesso secundário ao poço); obstrução do espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do Blowout Preventer (BOP – sistema de segurança e controle de cabeça de poço); prisão da coluna de perfuração devido à formação de hidratos no riser (equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma), etc.

Algumas correlações empíricas são usadas em todo o mundo para prever a temperatura de formação de hidrato (TFH) de gás natural e outras misturas de gases de hidrocarbonetos. Esses métodos foram se

aperfeiçoando de tal maneira que é possível constatar a presença de hidrato nas tubulações de transporte ou produção. Se a formação de hidratos é identificada se faz necessário que sejam tomadas medidas cabíveis como a injeção de inibidores para inibir ou minimizar a sua formação, para que o escoamento ocorra de forma segura e contínua, evitando interrupções nas operações.

O presente trabalho foi proposto objetivando o aprofundamento do conhecimento sobre o fenômeno de formação de hidrato. Sua ocorrência é uma preocupação inegável para a indústria do petróleo e gás natural dado o risco potencial de garantia de escoamento que pode ocasionar paradas não programadas em operações de perfuração e produção gerando custos adicionais que podem comprometer a viabilidade econômica do projeto.

Metodologia

O trabalho foi desenvolvido a partir da análise do comportamento do gasoduto Lula-Mexilhão, com maior profundidade e comprimento de duto rígido submarino já instalado no Brasil (MORAIS, 2013) e que apresenta alta capacidade de escoamento. Ele parte de uma profundidade d'água de 2.200 metros, onde está interligado ao FPSO localizado na cidade de Angra dos Reis, no campo de Lula, até chegar a 180 metros, onde está conectada a plataforma de Mexilhão, de propriedade da Petrobrás, situado em águas rasas na Bacia de Campos. São fornecidas a composição do gás natural, vazão (10 MM m³/dia), pressão (25 MPa) e temperatura (-3°C) para simular as condições de operação da Bacia de Santos, no gasoduto Lula-Mexilhão, que tem 216 km de extensão e 18 polegadas de diâmetro (FORMIGLI, 2008 apud SCHÜFFNER, 2008).

A metodologia aplicada baseia-se na realização do cálculo da massa de água condensada e da temperatura de formação de hidrato (TFH). Caso ocorra iminência de formação, deve-se indicar inibidor mais apropriado e qual quantidade deverá ser utilizada para minizar o encapsulamento do gás no retículo cristalino de água formando hidratos. As correlações utilizadas para o cálculo de massa de água condensada no gás natural foram as propostas pelo modelo termodinâmico simplificado - *Simplified Thermodynamic Model (STM)* (Equação 1) ajustado por Mohammadi et al (2004) considerando os efeitos físicos da fugacidade da água (ϕ_{H_2O}) que pode ser encontrada pela Equação 2.

$$w_{H_2O} = \frac{761900,42 P_{sw} \exp \left[\frac{(P - P_{ws}) V_{H_2O}}{RT} \right]}{\phi_{H_2O} P} \quad (1)$$

$$\phi_{H_2O} = \exp \left(\left(\frac{0,069 - 30,905}{T} \right) \right) P + \left(\frac{0,3179}{T} - 0,0007654 \right) P^2 \quad (2)$$

Do ponto de vista operacional, o método proposto por Sloan (1998) é de grande importância para a indústria, já que opera a grandes faixas de pressão e temperatura, se tornando mais próximo da realidade da área petrolífera de produção e escoamento do gás. Sloan (1998) considerou a massa de água dissolvida (Equação 3) como uma função da pressão e temperatura. Ele se baseou em dados com baixas temperaturas e gráficos experimentais, onde a massa de água W_{H_2O} é dada em mg/m³ a 15 °C e 0,101325 MPa.

$$w_{H_2O, doce} = 16,02 \exp \left[a_1 + a_2 \ln P + \frac{a_3 + a_4 \ln P}{T} + \frac{a_5}{T^2} + a_6 (\ln P)^2 \right] \quad (3)$$

Os valores dos coeficientes são: $a_1 = 31,58610805$; $a_2 = -1,280044975$; $a_3 = -4808,426205$; $a_4 = 113,0735222$ $a_5 = -40377,6358$; $a_6 = 3,8508508 \times 10^{-2}$

O cálculo da massa de água dissolvida no gás natural pode ser obtido a partir da avaliação das condições operacionais em dois momentos.

- 1) Massa de água na chegada do gás a plataforma de mexilhão (Pressão, Temperatura).
- 2) Massa de água na condição de temperatura mínima do fluxo e sua respectiva pressão (Pressão, T_{min}).

Com essas duas condições, é possível realizar o cálculo de massa condensada que foi desprendida do gás, subtraindo as duas massas nas condições previamente citadas.

$$w_G = W_i - W_{min} \quad (4)$$

Para efeito do cálculo da temperatura de formação de hidrato, a correlação empregada neste trabalho foi a correlação de Safamirzaei (2015). A equação proposta pelo autor abrange densidades relativa de gases entre 0,55 até 1. Para pressões de até 62 MPa, o desvio relativo de erro do método é de 0,43%, fator positivo por ser uma forma simples para prever a temperatura de formação dos primeiros cristais.

$$T(K) = A \cdot \gamma^B (\ln P_{(kpa)})^C \quad (5)$$

Onde T é a temperatura de formação do hidrato em Kelvin, γ é a densidade do gás, P é a Pressão medida em KPa, e A, B, C são coeficientes: $A = 194,681789$; $B = 0,044232$; $C = 0,189829$;

Resultados e Discussão

De posse dos dados da composição do gás natural e das condições operacionais, é possível realizar o cálculo de massa de água condensada no gás natural, em determinada pressão e temperatura fornecida pelo operador. Os resultados para a massa de água são provenientes de ambos os procedimentos que foram apresentados, para efeito de maior precisão do valor que deve ser encontrado. O de Sloan, que compreende um range de temperatura de -40°C a 0 °C foi indicado para o cálculo de massa de água condensada no momento crítico onde a temperatura é mínima. Como o gasoduto em questão é em ambiente *off-shore* e está submetido a altas pressões e baixas temperaturas, o método termodinâmico simplificado foi selecionado no momento que o gás chega à plataforma de Mexilhão, já que melhor se encaixava nas restrições apresentadas. Para este método, temperaturas de 0 °C até 37,8 °C são aceitáveis, valores superiores aos indicados estão susceptíveis a erros. A Tabela 1 apresenta os resultados de água associada ao gás e da água condensada, a ser removida do gás.

Tabela 1: Resultados para água a ser removida do gás.

Variáveis	Valor	Unidade
Massa água P,T Plat.Mexilhão	125,18	mg/Sm ³
Massa água P,T mínima	84,56	mg/Sm ³
Conversor mg/m ³ -> lb/MMscf	0,06	-
Massa água P,T Plat.Mexilhão	7,82	lb/MMscf
Massa água P,T mínima	5,28	lb/MMscf
RESULTADO		
Água a ser removida do gás	2,54	lb/MMscf

Os valores encontrados foram comparados aos métodos empíricos através do gráfico de McKetta-Wehe (1958). Ambos se mostraram em conformidade com o método analítico utilizado neste trabalho. Os erros associados aos modelos em questão são relativamente pequenos se comparados a outros métodos, o de Sloan apresenta erro médio relativo em torno de 5,394%, já o método termodinâmico simplificado

é o mais indicado para cálculo de massa de água condensada no gás natural, desde que as restrições impostas ao modelo sejam atendidas.

O cálculo da temperatura de formação de hidratos apresentado na Tabela 2 foi comparado com o gráfico de Katz e o resultado obtido foi coerente e próximo, comprovando a eficiência do método analítico empregado neste trabalho. Desta maneira, percebeu-se que no momento que o gás chega à Plataforma de Mexilhão existe a iminência de formação de hidrato a uma temperatura de 17,45 °C.

Tabela 2: Variáveis Operacionais e Temperatura de Formação de Hidratos.

Variáveis Operacionais	Valor	Unidade
Densidade	0,72	
Pressão na Plat. Mexilhão	7300,00	KPa
Temperatura de Formação de Hidrato	17,45	°C

A Figura 1 apresenta o gráfico de Katz. Pode-se constatar que o gás com densidade de 0,72 e submetido a pressão de 7,39 a temperatura de formação de hidratos (TFH) é de aproximadamente, 18,89 °C, valor bem próximo do método analítico.

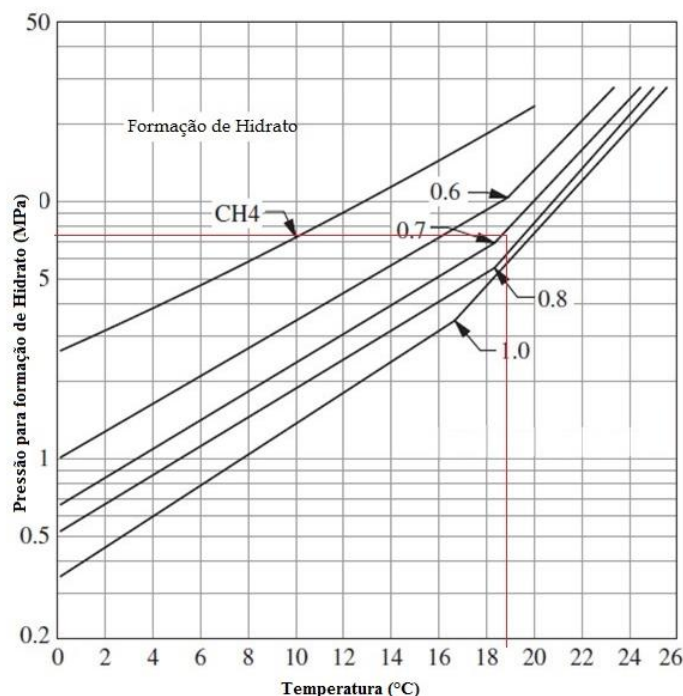


Figura 1: Determinação da TFH através do Gráfico de Katz.

Para efeito de demonstração, foi simulado uma situação para que pudesse analisar a evolução da temperatura de formação de hidrato (TFH). Um gráfico foi gerado partindo da pressão de operação e densidade do gás (Figura 2). Dessa maneira, foi possível verificar a TFH para variadas pressões definidas por um ΔP escolhido pelo próprio usuário. Neste estudo de caso, como as pressões são altas, o range de ΔP selecionado foi igual a 1000 KPa. A variável TFH seg, é um parâmetro de segurança, usualmente escolhido pelo operador para que se possa trabalhar com uma margem de erro segura. Esta variável mostra então a temperatura calculada 3°C acima daquela inicialmente definida. Dessa maneira, o gráfico gerado apresenta duas curvas de formação de hidrato, uma para a TFH sem o ΔT de segurança, e outra com o ΔT de segurança. Com esta aplicação, o operador tem a possibilidade de acompanhar graficamente a qual pressão e temperatura os cristais são formados.

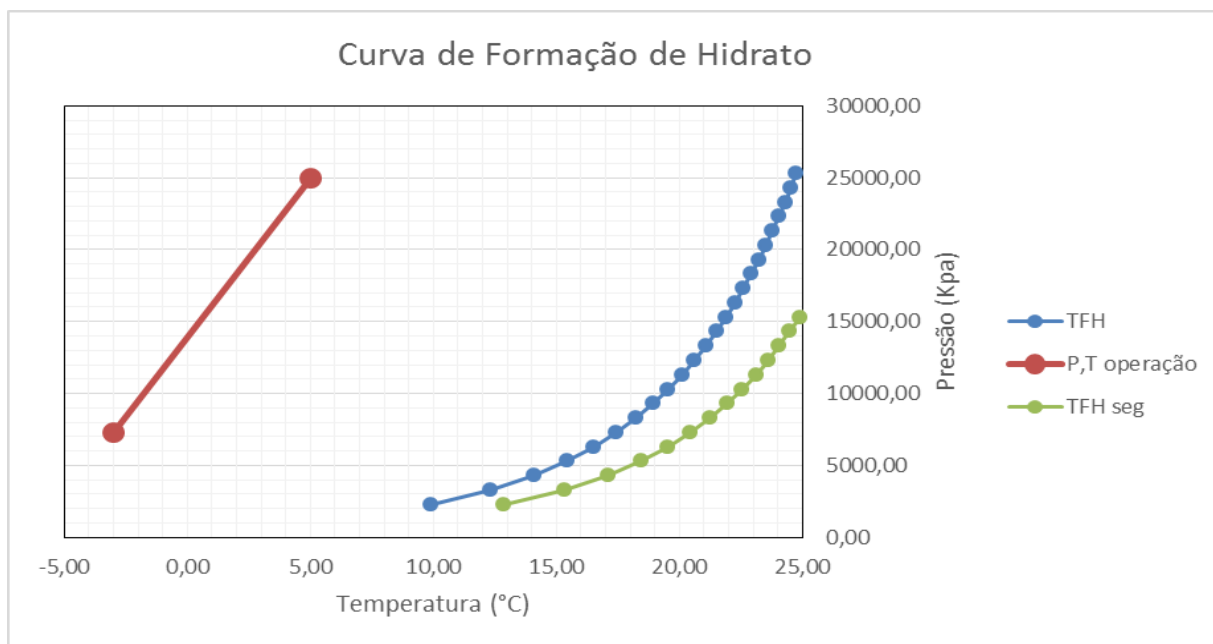


Figura 2: Evolução da Temperatura de Formação de Hidrato.

Após inserir os dados no modelo de simulação, observou-se que o sistema estudado apresenta condições favoráveis a formação de hidrato. Neste estudo, o inibidor escolhido para atuar na inibição de formação de hidratos foi o Etanol, já que se trata de um tipo de inibidor termodinâmico, onde seu objetivo principal é reduzir a atividade da água, reduzindo a quantidade de água livre na mistura. Esta escolha se dá em decorrência deste ser um inibidor mais usualmente utilizado no Brasil em unidades marítimas. A quantidade de inibidor a ser usada foi calculada através do software Hydrate Plus que retornou um valor de 887,69 gal/dia ($3,89 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$) de inibidor a ser injetado. Através do software Hydrate Plus, foi possível observar que a quantidade de água condensada encontrada pelo software é aproximadamente igual à que foi obtida pelas correlações empregadas neste trabalho 2,07 lb/MMscf (33,16 kg/m³). Dessa forma, é importante ressaltar que os resultados obtidos atestam a aplicabilidade dessas correlações na indústria, demonstrando a necessidade de trabalhar com modelos mais simples e que ofereçam menor erro associado, com a finalidade de aprimorar os métodos de prevenção de formação de hidratos existentes na área de petróleo e gás.

Conclusões

A detecção de formação de hidrato em um determinado intervalo de tempo é um problema sério e de certo grau de dificuldade, visto que há a formação em diversas situações, dependendo de variáveis como pressão e temperatura, e conforme aumenta a lâmina de água a qual está em contato.

Em função desses compostos se tornarem mais estáveis em condições termodinâmicas de altas pressões e baixas temperaturas, este trabalho fez-se um estudo de caso de uma situação real, na qual foi detectada a formação de hidratos e consequente proposta para retardar o aparecimento dos primeiros cristais, utilizando correlações mais atuais para temperatura de formação e a compilação de dois métodos analíticos para efeito de cálculo das massas de água dissolvida no gás.

Os resultados foram comparados com os métodos empíricos já existentes na literatura, e houve uma boa concordância com os dados experimentais. Em decorrência da formação de hidrato detectada no estudo de caso de acordo com os dados simulados, foi necessária a utilização de um inibidor de hidrato que foi calculado através de software já existente na indústria.

Conclui-se por fim, que a pesquisa permitiu uma observação detalhada sobre a prevenção da formação de hidrato, em especial no que tange o aprimoramento de correlações utilizadas e que sejam tão confiáveis quanto os métodos empíricos dispostos na literatura. O procedimento que envolve o cálculo de prevenção de formação de hidrato proporcionou compreensão integral sobre o assunto, além de alcançar o objetivo de entender, se antecipar e prevenir problemas de hidratos no escoamento de gás natural desde sua produção até a chegada à plataforma.

Agradecimentos

À UFRN e ao Departamento de Engenharia de Petróleo.

Referências Bibliográficas

- [1] SAFARMAZAEI, M. Predict gas hydrate formation temperature with a simple correlation. Gas processing. Agosto-2015.
- [2] SANTOS, O. L. A. Segurança de poço em lâminas de água ultraprofundas. I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, Anais. Domingos Martins-ES, 2006.
- [3] SCHÜFFNER, Cláudia. Entrevista - José Formigli. Valor Econômico, [S.l.], 23 mai. 2008. Resenha Eletrônica, p. 1. Disponível em: <<http://www.fazenda.gov.br/resenhaeletronica/MostraMateria.asp?page=&cod=463767>>. Acesso em: 12 jul. 2013.
- [4] MARTINEZ, Daniel Bernardini. Transporte de Gás Natural sob a forma de hidratos gasosos. 2009. 107 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- [5] MORAIS, José Mauro de. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. – Brasília: Ipea: Petrobras, 2013. 424 p. : il., gráfs., mapas, tabs.
- [6] MOHAMMADI, A.H., CHAPOY, A., TOHIDI, B., RICHON, D., 2004b. A semiempirical approach for estimating the water content of natural gases. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 7137–7147.
- [7] SLOAN, E. D. Jr., 1998, “Clathrate Hydrates of Natural Gases”, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, USA;
- [8] VAZ, C. E. M., MAIA, J. L. P., DOS SANTOS, W. G. Tecnologia da Indústria do Gás Natural. Ed.1, Blucher, 2008.