

# ESTUDO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM LINHAS DE ESCOAMENTO DE GÁS NATURAL

Kael Weingartner Chagas<sup>1</sup>, Robson E. D. Araújo<sup>2</sup>, Lindemberg J. N. Duarte<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Graduando em Engenharia de Petróleo – <u>kaelchagas@msn.com</u>

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenheiro de Petróleo – <u>robson\_esdras@yahoo.com.br</u>

<sup>3</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Professor em Engenharia de Petróleo – ljnduarte@hotmail.com

#### **RESUMO**

Em campos de exploração e produção de gás natural, problemas como a formação de hidratos nas tubulações de escoamento geram perda da produtividade e danos aos equipamentos, e em alguns casos obstrução das tubulações. O gás natural produzido com água associada e submetido a altas pressões e temperaturas mais baixas apresentam condições propícias à formação de hidratos. Os softwares para simulações existentes no mercado têm desempenhado um forte papel no auxílio à indústria na obtenção de resultados mais rápidos e precisos. Neste trabalho, foram utilizados dois softwares, o Hysys, para simular as condições para formação de hidratos e o Hydrate Plus, para simular a quantidade de inibidor que deverá ser injetado na tubulação. A simulação para indicar as condições favoráveis para formação de hidratos foi realizada em um poço terrestre, simulando condições de despressurização na cabeça do poço e em condições de regime permanente. Com o auxílio do Hysys, foi possível avaliar o comportamento da pressão e temperatura que favorecem a formação de hidratos. Estes resultados fornecem subsídios para garantir as condições de escoamento do gás natural sem a formação de hidratos ou indicar a necessidade de injeção de inibidores para minimizar o surgimento dos cristais de hidratos. Com o auxílio do software Hydrate Plus A, foi possível realizar a construção de um gráfico de Pressão versus Temperatura para identificar as condições termodinâmicas propícias à formação de hidratos, além de calcular a vazão volumétrica de metanol necessária no gasoduto para minimizar a formação de hidratos.

Palavras-Chave: Formação de hidratos, Hysys, Hydrate Plus, Inibidores.

### 1. INTRODUÇÃO

O Gás Natural é um combustível fóssil encontrado na natureza, normalmente em reservatórios profundos localizados no subsolo da terra, associado ou não ao petróleo. Assim como o petróleo, ele resulta da degradação da matéria orgânica, fósseis de animais e plantas pré-históricas, sendo retirado dos reservatórios através de perfurações de poços. Nos últimos 10 anos, a produção nacional de gás natural apresentou crescimento médio de 5,6% ao ano,

atingindo 29,2 bilhões de m³ em 2012, volume 7,3% maior que o de 2011 (Anuário Estatístico ANP 2013). O gás natural é geralmente transportado por tubulações dos poços às estações de processamento ou até as UPGN's (Unidade de Processamento de Gás Natural). Esse transporte requer alguns cuidados, e manutenção, para evitar furos por corrosões nas tubulações e formação de hidratos, dentre outros. Evitar preventivamente a formação de hidratos nas tubulações diminui problemas futuros com obstrução das linhas e redução da

www.conepetro.com.



vazão do gás natural. A presença de água livre, alta pressão e baixa temperatura são alguns fatores que influenciam fortemente a formação de hidratos. Por exemplo, em um duto submarino, à medida que o gás alcança profundidades maiores, e, portanto, menores temperaturas ocorrem condensação da água presente na fase vapor, acumulando-se no interior do duto. No gás úmido, quando a temperatura for inferior a de formação de hidratos, cristais começarão a se formar, acumulando nos pontos de estagnação do duto, podendo até chegar à obstrução total do fluxo. A figura 1 mostra um tampão de hidrato sendo retirado de uma tubulação.

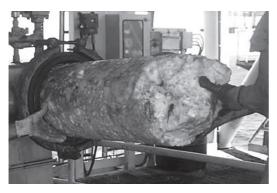


Figura 1: Hidrato sendo retirado de uma tubulação. Fonte: (FILHO, 2014).

#### 1.1. Hidratos e inibidores

Os hidratos são compostos cristalinos com a aparência de um cristal de gelo (Figura 2), onde dois ou mais componentes são associados sem ligação química ordinária. Essa associação ocorre por meio de um completo encapsulamento de um tipo de

molécula por outra molécula. Para a sua formação é necessário altas pressões e baixas temperaturas, além do contato da água com o gás. A formação de hidratos em linhas de escoamento implica em perda de produtividade, maior consumo energético, danos aos equipamentos e comprometimento da segurança das atividades. Ele obstrui gasodutos, equipamentos de processamento de gás natural, linhas de surgência de poços e até mesmos poços em perfuração.

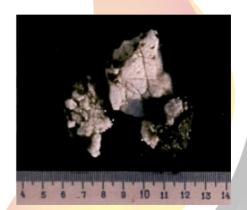


Figura 2: Cristal de Hidrato. Fonte: (CLENNELL, 2000).

Assim, torna-se fundamental conhecimento das condições termodinâmicas p<mark>ara formação</mark> de hidratos, para assim adicionar os inibidores, que pode ser sais, álcoois e glicóis. A formação de hidratos em sistemas de gás natural é um problema crítico para a indústria petrolífera, podendo causar devido à muitos prejuízos queda produtividade, e devido ao tempo e aos gastos despendidos em operações de limpeza dos

## www.conepetro.com.



equipamentos e tubulações. Tendo em vista que a produção de gás natural vem crescendo cada vez mais nos últimos anos, torna-se de fundamental importância o conhecimento dos fenômenos que regem o processo da formação de hidratos e as maneiras de se prevenir essa formação.

Os mecanismos de inibição de formação de hidratos são classificados em cinético e termodinâmico. A utilização de inibidores termodinâmicos como diferentes tipos de glicóis e sais é pratica comum na formulação de fluidos. No entanto, problemas como corrosão, precipitação de sais, ajuste de densidade e toxidez são verificados com o uso de tais aditivos. A utilização de inibidores cinéticos tem por objetivo diminuir quantidade de inibidores termodinâmicos e seus inconvenientes (JOÃO FILHO, 2014). Os inibidores de base salina, como: cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de cálcio (CaCl2), tem vantagem em relação aos álcoois, pois não são inflamáveis, e nem agressivos ao meio ambiente. Porém, apresenta o grave inconveniente de causar processos de corrosão em equipamentos, o que restringe sua utilização. Os inibidores metanol, etanol, monoetilenoglicol (MEG) dietilenoglicol (DEG) são substâncias solúveis em água que têm por objetivo diminuir a quantidade de agua livre do sistema, dificultando assim a formação do reticulo

cristalino. Seu princípio básico reside na redução da temperatura de formação dos hidratos pela mudança do potencial químico da água. Entre as vantagens pode-se destacar: a redução da temperatura de formação dos hidratos; a existência de simuladores que preveem o efeito dos inibidores na curva de formação, em quantidade suficiente é capaz de prevenir hidratos na maioria das condições; alguns inibem tanto a fase liquida quanto a vapor.

Neste sentido, este trabalho propõe uma simulação termodinâmica para prever a formação de hidratos de gás em uma linha de transporte de gás natural que liga o poço PRN-000 a uma estação coletora, equacionando o equilíbrio entre a fase líquida e gasosa.

### 2. METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizados dois softwares para o estudo da formação de hidratos, o software comercial Hysys, utilizado para determinação da pressão e temperatura que haverá o encapsulamento do gás no retículo cristalino de água, formando hidratos, e o software Hydrate Plus, que auxiliou na determinação do quantitativo de inibidor que deverá ser injetado na tubulação.

### 2.1. Dados do processo

www.conepetro.com.



A composição do gás natural está descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Composição do gás que chega a estação coletora.

COMPONENTES	% VOL.
GÁS CARBÔNICO	0,52
OXIGÊNIO	0
NITROGÊNIO	1,74
METANO	80,5
ETANO	7,41
PROPANO	5,66
i-BUTANO	0,75
n-BUTANO	2,06
C5+	1,36
TOTAL	100

Os dados de processo do poço e as condições para o estudo de formação de hidrato estão dispostos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2: Dados do poço PRN-000

DESCRIÇÃO	VALORES	UNIDADE
Vazão de gás	4,025	MMSCFD
Vazão de líquido	$7x10^{-4}$	MMSCFD
BSW	7	%
Temperatura de Operação	30	°C

Tabela 3: Condições operacionais para estudos de formação de hidrato do poço PRN-000, condições de partida do poço.

PRESSÃO A MONTANTE DA VÁLVULA AGULHA (KPA)	TEMPERATURA A MONTANTE DA VÁLVULA AGULHA (°C)		VAZÃO DE ÁGUA (bbl)
29.419,95			
19.613,29			
14.709,97	50	130,655	11,32
13.729,31	30	130,033	11,32
10.787,32			
10.296,98			

### 2.2. Simulador Hysys (Aspen)

O simulador HYSYS da Aspen, é um software de modelagem fácil de usar, ele permite a otimização do design e operações conceitual. O HYSYS tem uma ampla variedade de recu<mark>rsos e funcional</mark>idades que abordam os desafios de engenharia i<mark>ndústria de energi</mark>a. Os processos da resultados serão obtidos com o uso simulador comercial "HYSYS". Para simulação foi utilizado 0 modelo de escoamento de Beggs e Brill (utilizado para fluxo horizontal levando em conta o regime de escoamento) para o cálculo da perda de carga, e <mark>a equação de estado Pe</mark>ng-Robinson para o cálculo das propriedades termodinâmicas. As informações das tabelas citadas anteriormente são os dados de entrada do simulador HYSYS.

# 2.3. Simulador Hydrate Plus (Flow Phase)

O Flow Phase Inc. é uma empresa de desenvolvimento de softwares de engenharia que tem servido a indústria de petróleo e gás desde 1999. O Software utilizado da Flow Phase, foi o Hydrate Plus 1.12, que permite ao

## www.conepetro.com.

br

(83) 3322.3222 contato@conepetro.com.br



usuário prever temperaturas de formação de hidratos e minimizar os custos com a injeção de inibidor. Neste software as condições de hidrato podem ser calculadas com base no método de Baillie-Wichert — método que se baseia no peso específico do gás natural, ou método de equilíbrio. As taxas de injeção de metanol são calculadas usando o método do Dr. John J. Carroll.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os softwares utilizados foram de importância extrema para alcançar os resultados obtidos neste estudo. O uso combinado do Hysys com o Hydrate Plus contribuiu na simulação das condições determinado termodinâmicas para um ambiente que poderá formar hidratos, além de simular quanto de inibidor deverá ser injetado na tubulação.

### 3.1. Formação de hidratos

Neste estudo, foi necessário fazer a simulação desde a saída do gás do poço até a chegada ao manifold, em duas situações. Em condições de despressurização/partida (Tabela 4) e em condições normais de operação (Tabela 5).

Tabela 4: Resultados obtidos de formação de hidrato para o poço PRN-000 em condições de despressurização/partida.

PRESSÃO A MONTANTE DA VALVULA GULHA (KPA)	PRESSÃO A JUSANTE DA VALVULA AGULHA (KPA)	TEMPERATUR A JUSANTE DA VALVULA AGULHA (°C)	FORMAÇÃO DE HIDRATO
29.419,95	2.775,28	-19,43	SIM
19.613,29	2.736,06	-10,83	SIM
10.787,32	2.657,60	10,96	SIM

Tabela 5: Resultados obtidos de formação de hidrato para o poço PRN-000 em condições normais de operação.

PRESSÃO A MONTANTE DA VÁLVULA AGULHA (Kpa)	PRESSÃO A JUSANTE DA VÁLVULA AGULHA (Kpa)	TEMPERATURA A MONTANTE DA VÁLVULA AGULHA (°C)	TEMPERATURA JUSANTE DA VÁLVULA AGULHA (°C)	FORMAÇÃO DE HIDRATO
9.208,44	2.651,72	29,3	-0,035	SIM
7.247,11	2.651,72	29,5	6,21	NÃO
5.413,27	2.651,72	29,5	14,47	NÃO
5.021,00	2.651,72	29,5	16,41	NÃO
4.511,06	2.648,76	29,6	19,11	NÃO

Com o auxílio do Hydrate Plus foi possível obter a curva de formação do hidrato, conforme mostra a Figura 3, possibilitando uma visão mais clara para as faixas de formação de Hidratos. Na literatura existem resultados sobre a temperatura de formação do Hidrato que variam entre 4 °C e 25 °C e pressão de 3800 Kpa, dependendo das condições de P x T (MARTINS, 2008)



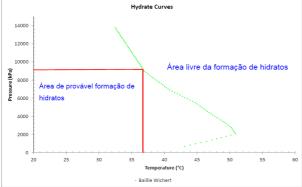


Figura 3: Gráfico da formação de Hidratos

### 3.2. Cálculos para injeção de inibidor

O inibidor proposto para ser utilizado neste trabalho foi o Metanol. A escolha deste inibidor se deu pelo fato do Metanol apresentar alta eficiência e baixo custo, além de ter grande disponibilidade no mercado. Deve-se levar em consideração que o Metanol tem pouca viscosidade e não é corrosivo. Apesar da forte tensão de vapor do Metanol gerar perdas significativas na fase gasosa, este produto é barato e não há necessidade de ser recuperado. Estes fatores foram determinantes para o seu uso. A quantidade de inibidor que deverá ser inserido na linha foi simulada no Hydrate Plus. O qual gerou as informações sobre as condições de formação de hidratos de forma e os cálculos para injeção de inibidor. Para esta operação deverá ser injetado 12,579 bbl/dia de metanol (Tabela 6) a jusante da válvula agulha. Dessa forma, o inibidor segue o fluxo do gás natural no duto diminuindo fugacidade dos componentes da mistura gasosa.

Tabela 6: Tabela informativa de condições e cálculos para injeção de inibidor na tubulação (Hydrate Plus – Flow Phase)

<u>Cálculos para inj<mark>eção de Inibidor</mark></u>		
Temperatura Formação de Hidratos	°C	36,71
Pressão	kPa	9208
Tipo de Inibidor		Metanol
Temperatura da entrada do gás de	°C	50
admissão		50
Temperatura da saída do gás	°C	30
Vazão do gás	MMSCFD	4,075
Margem de Segurança	°C	5
Taxa de entrada de água	bbl/dia	11
Vazão de condensado	bbl/dia	31
Redução da temperatura de formação	°C	11
de hidratos	30	11
Entrada de gás contendo água	lbs/MMSC	85,15
Saída de gás contendo água	lbs/MMSC	31,86
Água Liberada	lbs/MMSC	53,29
Vazão Total de Água	lbs/h	169,53
Inibidor de vapor	lbs/MM	61,437
Fração molar do Inibidor na água	0/	25.026
líquida	%	25,036
Fração molar do I <mark>nibidor no</mark>	0/	0.160
Condensado	%	0,169
Taxa Total de Inibidor (Água)	%	51,7
Taxa Total de Inibidor (Condensado)	%	39
Taxa Total de Inibidor (Gás)	%	9,3
Inibidor Requerido	bbl/dia	12,579

### www.conepetro.com. br



Para os dois softwares utilizados, houve uma boa concordância dos resultados, os dados experimentais mostraram valores que se enquadram com o existente na literatura.

### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP-Anuário Estatísticos 2013. Disponível em <a href="http://www.anp.gov.br/?pg=66833">http://www.anp.gov.br/?pg=66833</a>. Acessado em 28/10/2014.

CLENNELL. Michel B. **Hidrato De Gás Submarino: Natureza, Ocorrência E Perspectiva Para Exploração Na Margem Continental Brasileira**. Revista Brasileira de Geofísica, Vol. 18(3), 2000.

FILHO, J. H.B.A. FAÇANHA, F. MATA, L.D. A Utilização Do Monoetilenoglicol Como Agente Inibidor Da Formação De Hidratos Aplicados Na Indústria Do Petróleo. Cadernos de Graduação- Ciências Exatas e Tecnologia. Ed. Universitária Tiradentes. P145-154. Aracaju 2014.

Hydrate Plus. Flow Phase Engineering Software. Disponível em: <a href="http://www.flowphase.com/products/hydrate">http://www.flowphase.com/products/hydrate</a> plus.html>. Acesso em: 22 set. 2014.

Além disso, os resultados obtidos indicaram que havendo a necessidade de pressurização do poço em função de qualquer intervenção feito no mesmo, de acordo com os dados simulados, terá que ser utilizado inibidor no momento de despressurização, até as condições normais de operação.

MARTINS, Daniel G.R. VASCONCELOS, José M. A., NETO, Severino F.S. ESTUDO SOBRE A FORMAÇÃO, PREVENÇÃO E COMBATE A HIDRATOS DE GÁS NATURAL. 22° Congresso Nacional de Transportes Aquaviário, Construção Naval e Off-Shore – SOBENA 2008.

www.conepetro.com. br





## www.conepetro.com. br

(83) 3322.3222 contato@conepetro.com.br