

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO - CEUNES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

JÉSSICA LOPES BARBOSA ELER

**PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM
GASODUTOS SUBMARINOS**

SÃO MATEUS - ES

OUTUBRO/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO - UFES
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO - CEUNES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

JÉSSICA LOPES BARBOSA ELER

**PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM
GASODUTOS SUBMARINOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Energia.

Orientador: Prof. Dr. Oldrich Joel Romero.

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Meneguelo.

SÃO MATEUS - ES

OUTUBRO/2017

JÉSSICA LOPES BARBOSA ELER

**PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS EM GASODUTOS
SUBMARINOS**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Energia.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Oldrich Joel Romero
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof.^a Dr.^a Ana Paula Meneguelo
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientadora

Eng. Dr. César Augusto Sodré da Silva
PETROBRAS
Membro 1

Prof.^a Dr.^a Rita de Cassia Feroni
Universidade Federal do Espírito Santo
Membro 2

*Dedico este trabalho ao meu marido
Edgar, minha mãe Jô, meu pai Wantuil e
minha irmã Gabrielle.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter chegado até aqui. O caminho não foi fácil, mas a cada dia pude ser surpreendida com novas conquistas e aprendizado, que tornaram essa realização possível.

Agradeço ao meu marido Edgar, por ter sido mais que marido, um companheiro em todos os momentos, principalmente os mais difíceis. Obrigada por ter sido meu braço direito e me impulsionar a cada dia voar por horizontes mais altos. Sem você eu jamais teria conseguido.

Obrigada a toda minha família pela torcida e esforços que sempre fizeram para eu ser a pessoa que sou hoje. Agradeço a Jô, Wantuil e Gabrielle por terem sido minha base forte em todos os momentos.

Gostaria de agradecer aos meus professores orientadores Joel e Ana, por toda ajuda e conhecimento compartilhado, por não medirem esforços em me auxiliar. Sem a participação de vocês este trabalho não seria concluído. Agradeço também a todos professores do Mestrado que de alguma forma contribuíram para minha formação e repassaram com excelência seu conhecimento.

Por fim, gostaria de agradecer a UFES pela oportunidade de fazer parte dessa Universidade e conhecer tantas pessoas especiais, viver tanto aprendizado e crescer com a experiência compartilhada por tantos profissionais.

A melhor maneira de prever o futuro é inventá-lo.
Alan Curtis Kay

RESUMO

Ao longo do processo de transporte do gás natural em gasodutos submarinos até as Unidades de Processamento, a indústria petrolífera pode enfrentar diversos problemas, dentre eles, a formação de hidratos. O ambiente submarino possui condições propícias de pressão (alta) e temperatura (baixa) para que estas estruturas sólidas se formem. Os hidratos são problemas críticos para a garantia de escoamento, pois podem causar entupimento das tubulações, prisão e problemas de acionamento em equipamentos, podem comprometer a produtividade das operações, aumentar custos de produção e consumo de energia, além de gerar danos aos equipamentos e as estruturas, comprometendo a segurança das atividades e em casos mais extremos, causando a paralisação completa da produção. Por isso, faz-se necessário adotar medidas de controle, planejamento e monitoramento das condições termodinâmicas as quais o gás natural está sendo transportado. Neste trabalho são simuladas as condições próximas das reais enfrentadas durante o transporte do gás natural produzido na Unidade de Produção de Petróleo e Gás Natural FPSO Cidade de Vitória até a Unidade de Tratamento de Gás de Cacimbas. Para verificar as propriedades de fluxo do sistema, a temperatura e a pressão de formação dos hidratos, e dimensionar de forma otimizada o uso de métodos químicos (inibidores) e métodos térmicos (aquecedores) de prevenção será utilizado o software HYSYS. Os resultados obtidos comprovam a eficiência do inibidor termodinâmico metanol na prevenção da formação do hidrato e as vazões necessárias para realizar este controle. Além disso, indica-se a quantidade de energia necessária para que um aquecedor elétrico forneça calor suficiente à tubulação para prevenir a formação de hidratos, mostrando que este método térmico pode substituir a injeção do metanol, porém é necessário avaliar o requisito energético, que pode ser elevado.

Palavras-chave: transporte de gás natural; escoamento transiente; hidrato; inibidores de hidrato.

ABSTRACT

Throughout the transport of natural gas in submarine pipelines to Processing Plants the industry may face several issues, including the hydrates formation. The submarine environment has favorable conditions of pressure (high) and temperature (low) to form these solid structures. Hydrates are critical issues to the flow assurance, as they can cause pipe obstruction, imprisonment, and drive problems in equipment, can compromise operations productivity, increase production costs and energy consumption, and cause damage to equipment and structures, compromising the safety of activities and, in more extreme cases, causing the complete production stoppage. Therefore, it is necessary to adopt measures for controlling, planning and monitoring the thermodynamic conditions in which the gas is being transported. In this paper is simulated the conditions close to the reality found during gas the transport of the natural gas produced at FPSO Cidade de Vitória Oil and Gas Production Plant to Cacimbas Gas Treatment Plant. The software HYSYS is used to verify the flow properties of the system, the temperature and the hydrate formation pressure, and to optimize the use of chemical methods (inhibitors) and thermal methods (heaters). The results obtained prove the efficiency of the thermodynamic inhibitor methanol in the prevention of hydrate formation and the flow rates needed to perform such control. In addition, the amount of energy required for an electric heater to provide sufficient heat to the pipe to prevent hydrate formation is indicated, showing that this thermal method can replace the methanol injection, but it is necessary to evaluate the energy requirement, which can be high.

Keywords: natural gas transportation; transient flow; hydrate; hydrate inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases de uma mistura, sendo L = líquido, G = gás e L+G = região bifásica	29
Figura 2 - Diagrama de formação de hidrato de um gás natural formado por 90,4% metano, 5,2% etano, 2,1% propano e traços de N ₂ , CO ₂ , iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano e C ₆	32
Figura 3 - Hidrato - Gelo que queima	33
Figura 4 - Representação gráfica das estruturas típicas de hidratos de gás natural, Estruturas sl (a), sll (b) e sH (c).....	34
Figura 5 - Modelo esquemático da formação de Hidratos: a) condição inicial: pressão e temperatura na região de formação de hidrato, mas sem moléculas de gás dissolvidas na água; b) grupos instáveis: devido à dissolução de gás em água, grupos instáveis se formam imediatamente; c) aglomeração: Grupos instáveis aglomeram-se ao compartilhar faces, aumentando então a desordem; d) crescimento e nucleação primária: quando o tamanho do grupo aglomerado alcança um valor crítico, o crescimento se inicia.....	35
Figura 6 – Hidrato coletado na abertura do recebedor de pig	38
Figura 7 - Forma de atuação dos inibidores de formação de hidrato	46
Figura 8 - Comparação do desempenho de inibidores na janela de formação de hidratos	47
Figura 9 – Esquema simplificado do transporte do gás da Unidade de Produção para a UTGC	51
Figura 10 – Mapa de Localização do Campo de Golfinho – a) localização geográfica em relação ao Brasil; b) localização geográfica em relação à Costa; c) ampliação da localização do Campo de Golfinho.....	52
Figura 11 – Vazão média de petróleo e gás do Campo de Golfinho ao longo de 14 anos. “Mm ³ /d” significa “mil metros cúbicos por dia”	53
Figura 12 – Mapa de Localização do Campo de Canapu – a) localização geográfica em relação ao Brasil; b) localização geográfica em relação à Costa; c) ampliação da localização do Campo de Canapu.....	53
Figura 13 – Vazão média de petróleo e gás do Campo de Canapu. “Mm ³ /d” significa “mil metros cúbicos por dia”	54

Figura 14 – Condições da corrente de água para saturar a corrente de gás seco. Imagens da tela do simulador.....	66
Figura 15 – Temperatura e pressão de formação do hidrato na corrente de gás úmido. Imagens da tela do simulador	67
Figura 16 – Envelope de fases da corrente de gás úmido e curva de formação de hidrato.....	68
Figura 17 – Ilustração da inserção do “Metanol” no sistema por meio do “Separador Trifásico”, na simbologia HYSYS.....	69
Figura 18 – Perfil da tubulação destacando os cinco trechos que a compõem. A seta indica o sentido do escoamento	70
Figura 19 – Ilustração do conjunto completo da simulação na simbologia HYSYS, que envolve as Figuras 14, 15 e 17.....	71
Figura 20 – Perfil de temperatura do gás úmido pela tubulação para o cenário 1	74
Figura 21 – Perfil de pressão do gás úmido pela tubulação para o cenário 1	75
Figura 22 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 2 da tubulação para o cenário 1	76
Figura 23 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 3 da tubulação para o cenário 1	77
Figura 24 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 4 da tubulação para o cenário 1	78
Figura 25 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 5 da tubulação para o cenário 1	79
Figura 26 – Temperatura na saída do segmento 2 utilizando um aquecedor elétrico	80
Figura 27 – Temperatura na saída do segmento 3 utilizando um aquecedor elétrico	81
Figura 28 – Temperatura na saída do segmento 4 utilizando um aquecedor elétrico	82
Figura 29 – Temperatura na saída do segmento 5 sem a utilização de aquecedor elétrico neste segmento.....	83
Figura 30 – Diagrama da utilização de aquecedores elétricos na tubulação	84
Figura 31 – Perfil de temperatura da mistura gás/metanol pela tubulação para o cenário 2.....	84
Figura 32 – Perfil de pressão da mistura gás/metanol pela tubulação para o cenário	

2	85
Figura 33 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 1 da tubulação para o cenário 2	86
Figura 34 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 2 da tubulação para o cenário 2	87
Figura 35 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 3 da tubulação para o cenário 2	88
Figura 36 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 4 da tubulação para o cenário 2	89
Figura 37 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 5 da tubulação para o cenário 2	90
Figura 38 – Variação da temperatura da mistura gás/metanol ao longo da tubulação para o cenário 3.	91
Figura 39 – Variação da pressão da mistura gás/metanol ao longo da tubulação para o cenário 3.....	92
Figura 40 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 1 da tubulação para o cenário 3.....	93
Figura 41 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 2 da tubulação para o cenário 3.....	94
Figura 42 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 3 da tubulação para o cenário 3.....	95
Figura 43 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 4 da tubulação para o cenário 3.....	96
Figura 44 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 5 da tubulação para o cenário 3.....	97
Figura 45 – Comparativo entre as pressões de formação de hidrato dos cenários estudados.....	98
Figura 46 – Comparativo das curvas de temperatura e pressão de formação de hidrato para os três cenários.....	99
Figura 47 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no segmento 2 da tubulação para os cenários estudados.	100
Figura 48 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no segmento 3 da tubulação para os cenários estudados.	101
Figura 49 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no	

segmento 4 da tubulação para os cenários estudados..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do gás.....	56
Tabela 2 – Detalhamento da tubulação.....	70
Tabela 3 – Resumo das condições iniciais da simulação.....	71
Tabela 4 – Cenários considerados.....	73

LISTA DE SIGLAS

AAs – Inibidores Antiaglomerantes de Hidrato

AFC – Cabos de Alimentação Blindados

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BOP – “*Blowout Preventer*”

CA – Corrente Alternada

DEH – Sistema de Aquecimento Elétrico Direto

FPSO – “*Floating Production Storage and Offloading*”

GNC – Gás Natural Comprimido

GNL – Gás Natural Liquefeito

GTC – Gás para Commodity

GTL – Gás para Líquidos

GTP – Gás para Energia

GTS – Gás para Sólidos

IEA – “*International Energy Agency*”

KHIs – Inibidores Cinéticos de Hidrato

LDHIs – Inibidores de Hidratos de Baixa Dosagem

MEG – Monoetilenoglicol

PBC – Cabo Piggyback

PROCAP – Programa de Capacitação Tecnológica em Águas Profundas

PVT – Pressão, Volume e Temperatura

Re – Número de Reynolds

RK – Redlich-Kwong

SRK – Soave-Redlich-Kwong

TH – Temperatura de Formação do Hidrato

THIs – Inibidores Termodinâmicos de Hidrato

UPGN – Unidade de Processamento de Gás Natural

UTGC – Unidade de Tratamento de Gás de Cacimbas

VLE – Equilíbrio Líquido-Vapor

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ – Densidade do gás

w – Velocidade do escoamento

x – Coordenada espacial

p – Pressão do gás

α – Ângulo entre a direção x e a horizontal

f – Fator de atrito Fanning

D – Diâmetro da tubulação

u – Energia interna por unidade de massa de gás (energia interna específica)

h – Entalpia específica

q – Taxa de transferência de calor por unidade de tempo e unidade de massa de gás

z – Fator de compressibilidade

R – Constante específica dos gases

T – Temperatura do gás

c_v – Calor específico em volume constante

v – Volume específico

N – Número total de mols da mistura

N_i – Número de mols do componente i

i, j – Identificação de componente

T_{c_i} – Temperatura crítica

P_{c_i} – Pressão crítica

ω_i – Fator acêntrico

μ_W^{MT} – Potencial químico da estrutura de hidrato vazia

μ_W – Potencial químico da estrutura de hidrato cheia

f_j – Fugacidade de qualquer componente hidratante j

v_m – Número de cavidades de tipo m por molécula de água

C_{mj} – Constante de Langmuir para o soluto j na cavidade do tipo m

$W(r)$ – Potencial da célula esfericamente simétrica na cavidade de raio α_m com r medido a partir do centro

f_w – Fugacidade da água na estrutura cheia

f_w^{MT} – Fugacidade da água na estrutura vazia

P_w^{MT} – Pressão de vapor d'água na estrutura vazia

ϕ_w^g – Coeficiente de fugacidade da água em fase gasosa

γ_w – Concentração da fase de gás em equilíbrio

B_{wM}, C_{wwM}, C_{wMM} – Coeficientes de interação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 MOTIVAÇÃO	22
1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA	23
1.3 OBJETIVO	24
2 REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1 GÁS NATURAL	25
2.2 TRANSPORTE DO GÁS NATURAL.....	27
2.3 DIAGRAMA DE FASES DE UMA MISTURA	29
2.4 HIDRATOS	30
2.5 MÉTODOS QUÍMICOS DE PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS - INIBIDORES	39
2.5.1 Inibidores Termodinâmicos de Hidrato - THI.....	40
2.5.1.1 Metanol.....	41
2.5.1.2 Monoetilenoglicol	41
2.5.2 Inibidores de Hidrato de Baixa Dosagem - LDHI.....	42
2.5.2.1 Inibidores Cinéticos de Hidrato – KHI	43
2.5.2.2 Inibidores Antiaglomerantes de Hidrato – AA	44
2.5.3 Comparações entre inibidores	45
2.6 MÉTODOS TÉRMICOS DE PREVENÇÃO DOS HIDRATOS – AQUECEDOR ELÉTRICO.....	47
3 ESPECIFICAÇÃO DO PROBLEMA ABORDADO.....	50
3.1 GEOMETRIA E DADOS DO SISTEMA ESTUDADO	50
3.2 CARACTERÍSTICAS DO PROBLEMA	54
4 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA.....	57
4.1 EQUAÇÕES DE TRANSPORTE DE GÁS.....	57

4.2 EQUAÇÕES DE ESTADO	58
4.2.1 Equação de Estado de Peng-Robinson.....	59
4.3 EQUAÇÕES DA FORMAÇÃO DO HIDRATO	60
5 ABORDAGEM NUMÉRICA	64
5.1 SIMULADOR NUMÉRICO - ASPEN HYSYS	64
5.2 O PROBLEMA PROPOSTO NA SIMBOLOGIA HYSYS	65
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
6.1 CENÁRIO 1, METANOL = 0 kgmole/h	73
6.1.1 Análise dinâmica para o cenário 1	75
6.1.2 Utilização de aquecedores elétricos.....	79
6.2 CENÁRIO 2, METANOL = 5,51 kgmole/h	84
6.2.1 Análise Dinâmica para o Cenário 2.....	85
6.3 CENÁRIO 3, METANOL = 13,62 kgmole/h	90
6.3.1 Análise dinâmica para o cenário 3.....	92
6.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS	98
7 CONCLUSÃO	105
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

A demanda por derivados do petróleo e gás natural tem sido crescente no cenário econômico mundial e, apesar da ascensão das fontes renováveis de energia, nenhuma destas fontes superou o poder energético e a variável capacidade de geração de produtos diversificados que o petróleo tornou possível. Com isso, a indústria petrolífera tem se tornado cada vez mais impulsionada a investir em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias, capazes de tornar os cenários adversos em lucrativas possibilidades e oportunidades de exploração. Dessa forma, zonas de grandes profundidades e maior custo de exploração, até então consideradas últimas opções, têm se transformado em viáveis e sustentáveis zonas de produção.

A exploração e produção de petróleo e gás natural em águas profundas têm aumentado significativamente nos últimos anos, e é esperado que esta tendência se mantenha. Isto representa grandes desafios para a indústria de petróleo e gás, pois o ambiente de águas profundas expõe as linhas de escoamento a temperaturas próximas a 4°C, o que pode criar problemas de produção em escoamento e tubulações submarinas por causa da formação de hidratos de gás. (RIAZ et al., 2014).

Segundo Morais (2013), o Programa de Capacitação Tecnológica em Águas Profundas (PROCAP), lançado pela Petrobras em 1986, foi impulsionador para a busca do petróleo em águas profundas, tendo como objetivo tornar possível a produção em lâminas de água de até 1.000 m de profundidade. O programa foi relançado em duas edições seguintes, em 1992 e em 2000, para viabilizar a produção de petróleo em águas com até 2.000 metros e até 3.000 metros de profundidade, respectivamente. Porém, quando se trabalha sob condições de leito marinho a altas profundidades, os cuidados e controles devem ser reforçados, pois podem surgir complicações que coloquem em risco a segurança do poço e eficiência da operação.

Dentre estas complicações, durante o transporte do gás natural pode ocorrer a formação de hidratos. Em tubulações submarinas que permitem o escoamento deste fluido, a medida que o gás alcança maiores profundidades e com isso, menores temperaturas e maiores pressões, ocorre a condensação de água da fase vapor, o que faz com que ela se acumule no interior do duto. Quando no gás úmido a

temperatura for menor que a temperatura de formação do hidrato, inicia-se a formação de cristais, que se acumulam em pontos das tubulações, causando problemas de escoamento e até mesmo obstrução total do fluxo.

Por todos os inconvenientes que a presença dos hidratos pode causar, torna-se fundamental o estudo das condições adequadas de temperatura e pressão para a formação de hidratos e o conhecimento das medidas de controle e inibição, assim como seus efeitos. Assim, este trabalho propõe a análise da produção de gás em ambiente marítimo e o transporte do fluido até a unidade de tratamento terrestre.

1.1 MOTIVAÇÃO

Assegurar que hidrocarbonetos escoem pelos dutos de forma segura e controlada a partir da cabeça de poços até as unidades de processamento, é o que se denomina garantia de escoamento. Os fenômenos que requerem mais atenção são: deposição de sólidos de parafina e asfalteno; deposição de *scales* (sal inorgânico); e formação de sólidos de hidrato. Para sistemas de coleta de óleo, a deposição de parafina e asfalteno normalmente não é um problema sério e pode ser remediado com *pigging*, onde uma ferramenta chamada *pig* é introduzida no duto para realizar a limpeza. A deposição de *scales* é um problema comum em cabeças de poço, mas não deve ser em tubulações.

Contudo, os hidratos de gás geram problemas operacionais para a garantia de escoamento por duas razões. Primeiro, os *plugues* de hidrato formam-se rapidamente, em tempos da ordem de minutos, tal que sua detecção é difícil de ser realizada, enquanto os outros sólidos levam semanas, meses ou anos para causar o entupimento e são normalmente detectados pelo aumento da queda de pressão na linha. Segundo, apesar da formação de hidrato ter vários meios de inibição, falhas na bomba de injeção, falhas no separador e distúrbios nos processos podem, repentinamente, tornar o fluido na tubulação vulnerável à este fenômeno. (KIDNAY; PARRISH, 2006)

A formação de hidratos durante a produção de gás pode gerar alguns inconvenientes ao fluxo, como entupimentos das *choke lines* e das *kill lines*, que são tubulações que permitem acessar o poço; vedação do espaço anular entre a coluna e o revestimento; prisão da coluna por causa da formação de hidratos no *riser*,

próximo ao *BOP* ou ao revestimento; e, além disso, pode gerar problemas na abertura e fechamento das gavetas do *BOP*. Todos estes inconvenientes têm potencial para prejudicar a produtividade, aumentar os custos da produção, gerar maior consumo de energia, causar danos aos equipamentos, obstruir gasodutos, linhas e comprometer a segurança das atividades, podendo causar inclusive a paralisação completa das operações para remoção dos hidratos (SANTOS, 2006).

Dessa forma, se faz necessário o controle e inibição da formação dos hidratos, conhecendo as condições adequadas de pressão e temperatura de formação e o efeito que a adição otimizada de inibidores pode causar ao sistema.

1.2 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

Tendo em vista, a importância de se prevenir a formação dos hidratos, evitando inúmeras operações indesejáveis para a manutenção da produção de campos de gás natural, faz-se necessário adotar medidas de controle, planejamento e monitoramento das condições as quais o gás está inserido, desde sua extração no reservatório até seu transporte a unidade de produção e, posteriormente, da unidade de produção até a unidade de tratamento.

Para dimensionar as condições reais que serão enfrentadas durante a produção de gás de um campo, a indústria petrolífera faz uso de ferramentas de simulação que permitem conhecer as propriedades de fluxo do sistema, a temperatura e pressão de formação de hidratos e, além disso, permitem identificar os efeitos da adição de inibidores ao gás durante o seu transporte, fornecendo assim, dados para análise e otimização das vazões de injeção de produtos.

Neste trabalho, será utilizado o software HYSYS, para realizar a simulação numérica do escoamento de gás natural produzido na Unidade de Produção de Petróleo e Gás Natural FPSO Cidade de Vitória, localizado em zona *offshore* até a Unidade de Tratamento de Gás de Cacimbas, que se localiza em zona terrestre. A partir dos resultados será possível avaliar a ocorrência de formação de hidratos na tubulação, os envelopes de fases e dimensionar as vazões adequadas de inibidores necessárias para a prevenção e controle de hidratos.

1.3 OBJETIVO

O objetivo fundamental deste trabalho é avaliar as condições termodinâmicas de formação de hidratos no transporte de gás da unidade de produção marítima até a Unidade de Tratamento de Gás de Cacimbas (UTGC), localizados no Espírito Santo.

Os objetivos específicos são:

- avaliar as condições de formação de hidratos durante o escoamento do gás;
- definir a temperatura de formação de hidrato e as condições as quais o gás terá que enfrentar durante o escoamento;
- dimensionar a quantidade do inibidor Metanol para prevenir a formação dos hidratos no caso estudado;
- dimensionar a quantidade de energia necessária para evitar a formação de hidratos em cada segmento da tubulação para o caso onde não houve a injeção de inibidor.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 GÁS NATURAL

No século XIX, quando o gás natural era encontrado junto ao petróleo nos Estados Unidos, ele era considerado um grande inconveniente para a produção, pois gerava maiores custos com as atividades de segurança, que complicavam as operações de produção. Somente a partir do século XX, o gás natural começou a ter maior destaque na indústria petrolífera, mostrando sinais de que estava em constante crescimento e se tornando cada vez mais importante na matriz energética mundial.

O primeiro poço de gás natural registrado foi perfurado por William Hart, que é considerado o "pai do gás natural", em 1821 em Fredonia, nos Estados Unidos. Ao longo do século XIX, o gás natural foi utilizado localmente como fonte de iluminação devido à falta de uma estrutura segura para o seu transporte. Após a Segunda Guerra Mundial, o uso gás natural foi ampliado devido aos avanços na engenharia, o que permitiu a construção de tubulações seguras, confiáveis, capazes de percorrer longas distâncias para seu transporte (FARAMAWY; ZAKI; SAKR; 2016).

De acordo com o levantamento do *Key World Energy Statistics*, publicado pela *International Energy Agency* (IEA) em 2008, a produção mundial de gás natural mais que dobrou no período de 1973 a 2007, passando de 1,227 bilhões de metros cúbicos (m³) para 3,031 bilhões de m³. Dessa forma, o gás natural ocupou a terceira posição na matriz energética mundial e o segundo lugar entre as fontes produtoras de energia elétrica, abaixo apenas do carvão.

De acordo com a *Revisão Estatística BP da World Energy* (2015), as reservas mundiais totais de gás natural foram 187,1 trilhões de metros cúbicos (tcm) no final de 2014, com um crescimento de aproximadamente 0,3% em relação ao final de 2013 (186,5 tcm). Em 2014, a produção mundial de gás natural aumentou 1,6%, ou seja, cerca de quatro vezes mais do que a taxa de crescimento do consumo global que foi de aproximadamente 0,4% (FARAMAWY; ZAKI; SAKR; 2016).

Segundo a ANP (2017), a produção de gás natural no Brasil bateu recorde no mês de julho de 2017, totalizando uma produção de 115 milhões de metros cúbicos por dia (m³/d), representando um aumento de 7,3% em relação a produção do mesmo mês em 2016 e superando a marca anterior de 111,8 milhões de metros cúbicos por

dia registrados no mês de dezembro de 2016, mostrando o crescimento das descobertas de reservas de gás natural e sua importância na matriz energética brasileira.

O termo gás natural refere-se ao gás rico em hidrocarbonetos (metano, etano, propano, entre outros), que é um combustível fóssil gasoso encontrado em campos de petróleo, campos de gás natural e reservas de carvão. O gás natural pode ser originado de um ou mais dos três processos seguintes: termogênicos, biogênicos e/ou abiogênicos. (FARAMAWY; ZAKI; SAKR; 2016).

A teoria mais aceita é a biogênica, onde o gás natural é advindo da decomposição da matéria orgânica depositada ao longo de milhões de anos, que pode ser encontrada no subsolo, em rochas chamadas reservatório, que tem característica porosa e são isoladas por uma camada impermeável (selante). Nas primeiras fases de decomposição da matéria orgânica é produzido o petróleo e nos últimos estágios de decomposição, o gás natural é gerado. (FARAMAWY; ZAKI; SAKR; 2016).

Em seu estado puro, o gás natural é incolor e inodoro. É um gás combustível com elevado poder energético e é considerado um combustível ecologicamente limpo quando comparado com outros combustíveis fósseis (carvão e petróleo bruto). A combustão de combustíveis fósseis líquidos (petróleo) geralmente resulta na emissão de enormes quantidades de compostos e partículas que têm impactos negativos a saúde humana. No entanto, durante a combustão do gás natural, as emissões de dióxido de enxofre são desprezíveis e as emissões de óxido nitroso e dióxido de carbono são menores do que os combustíveis fósseis líquidos e sólidos, o que ajuda a reduzir os problemas associados à chuva ácida, à camada de ozônio e aos gases de efeito estufa. A utilização do gás natural, diferente dos demais combustíveis fósseis, pode melhorar a eficiência energética e representar ao mesmo tempo, um futuro com menores emissões de carbono. Isso pode ser conseguido através do desenvolvimento da tecnologia de captura e armazenamento de carbono, que permite a mitigação e utilização de dióxido de carbono (FARAMAWY; ZAKI; SAKR; 2016).

O gás natural é uma fonte de energia muito segura quando transportado, armazenado e utilizado de forma adequada. É um recurso natural bastante versátil, sendo utilizado na geração de energia elétrica, em motores de combustão do setor

de transportes, na produção de chamas, calor e combustão e, além disso, para aquecimento residencial, comercial e industrial. Na indústria petroquímica, pode ser utilizado como matéria-prima na produção de etileno e na indústria de fertilizantes, é usado para a produção de amoníaco. Dessa forma, esta fonte é muito útil a diversos setores da economia, abrangendo indústria, comércio, serviços e residências (SILVA, 2014).

O gás natural é normalmente transportado por tubulações, dos poços até as unidades de processamento primário, em sequência, das estações de processamento primário até as Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), e por fim, até os locais onde o mesmo será consumido (indústrias, postos de combustíveis, residências, etc.).

O transporte do gás natural exige muitos cuidados, como manutenções e controles do processo, para evitar vazamentos oriundos de corrosões nas tubulações, formação de hidrato, dentre outros problemas. No caso dos hidratos, a presença de água livre, aliadas as condições encontradas no fundo do mar, de alta pressão e baixa temperatura são fatores que influenciam fortemente sua formação. Prevenir a formação de hidrato nas tubulações garante que problemas futuros como obstrução dos dutos e linhas, e redução da vazão de produção do gás sejam evitados.

2.2 TRANSPORTE DO GÁS NATURAL

Devido às dificuldades de armazenagem, o gás natural precisa ser imediatamente transportado para o seu destino após sua produção a partir de um reservatório. Existem várias opções para transportar a energia do gás natural dos campos de petróleo e gás para o mercado, entre elas incluem os gasodutos; o gás natural liquefeito (GNL); gás natural comprimido (GNC); gás para sólidos (GTS), como hidratos, por exemplo; gás para energia (GTP), como para eletricidade; e gás para líquidos (GTL) incluindo produtos combustíveis limpos, precursores plásticos, ou metanol e gás para commodity (GTC), como alumínio, vidro, cimento ou ferro (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006).

Os gasodutos são um método de transporte muito conveniente, mas não são flexíveis. Se o gasoduto precisar ser desligado, as instalações de produção, de recepção e a refinaria provavelmente também precisarão ser desligadas, porque o

gás não pode ser prontamente armazenado, exceto caso seja aumentada a pressão do oleoduto em alguma porcentagem. Apesar desta deficiência, na última década, em média, mais de 12.000 milhas por ano de novos gasodutos foram concluídos, a maioria são transnacionais. Se a estabilidade política entre os países for garantida, os gasodutos podem ser capazes de fornecer uma solução de longo prazo para o transporte (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006).

Considerando que o gás natural bruto é normalmente localizado próximo a planta de gás, ele precisa ser transportado até as unidades de tratamento, onde após processado, o gás natural e os produtos líquidos do gás natural devem ser transportados para o consumidor final, industrial ou residencial. Exceto pela situação menos comum, em que a usina de gás é dedicada a um único cliente comercial, o armazenamento do produto é necessário.

De acordo com Kidnay e Parrish (2006), no caso do gás natural, os problemas de transporte e armazenamento são mais difíceis do que com outras formas comuns de energia, como carvão e petróleo, porque a densidade de energia do gás natural é mais baixa se submetidas as mesmas temperaturas e pressões ambientais destas outras fontes. Para um volume igual destes três combustíveis à temperatura e pressão ambiente, o conteúdo energético da gasolina é aproximadamente 1.000 vezes maior do que o do gás natural. O carvão (densidade aparente de 50 a 58 lb / ft³ [800 a 940 kg / m³]), com um valor de aquecimento de 13.500 Btu/lb (31 MJ/kg), contém 700 vezes mais energia como combustível.

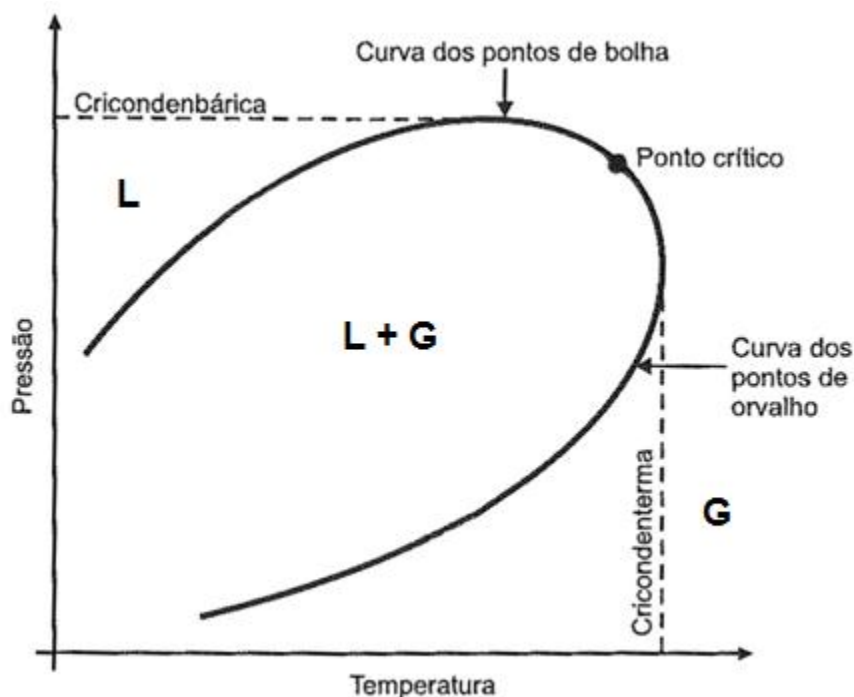
Esta grande diferença na densidade de energia do gás natural e dos demais, destaca dois grandes problemas com esta fonte. Primeiro, é necessária uma pressão relativamente alta para aumentar a densidade do gás e aumentar o conteúdo de energia por unidade de volume, de modo que seu transporte em dutos seja economicamente viável (as pressões comuns são de aproximadamente 800 a 1500 psig [60 a 100 barg]). Em segundo lugar, grandes quantidades de gás natural não podem ser armazenadas em instalações terrestres relativamente simples e baratas, semelhantes às utilizadas para os produtos de petróleo líquido.

2.3 DIAGRAMA DE FASES DE UMA MISTURA

Durante o transporte do gás natural é necessário conhecer o comportamento do fluido quando submetido a diferentes condições de pressão e temperatura. Neste caso o fluido é predominantemente uma mistura de hidrocarbonetos leves. O diagrama de fases do gás estudado possui informações relevantes para o entendimento do comportamento deste fluido.

Segundo Rosa, Carvalho e Xavier (2006), o comportamento de uma mistura pode ser descrito por meio de um diagrama de fases, como representado na Figura 1. Porém, cada mistura possui o seu próprio diagrama de fases.

Figura 1 - Diagrama de fases de uma mistura, sendo L = líquido, G = gás e L+G = região bifásica



Fonte: adaptado de Rosa, Carvalho e Xavier (2006).

A região delimitada pela curva dos pontos de bolha e a curva dos pontos de orvalho é a área de coexistência das duas fases, que são uma mistura com uma parte em estado líquido em equilíbrio com parte em estado gasoso. Como ilustrado na Figura 1, a esquerda da curva de pontos de bolha se encontra a região das misturas líquidas e a direita da curva de pontos de orvalho se encontra a região das misturas gasosas. O ponto crítico é o ponto limite entre a curva do ponto de bolha e do ponto de orvalho, nele têm-se a temperatura crítica e a pressão crítica.

Ainda sobre o diagrama, pode-se observar uma linha tangente à curva dos pontos de orvalho e perpendicular ao eixo das temperaturas, que é chamada de cricondenterma, esta linha representa a maior temperatura que se obtém quando coexistem as duas fases. Já a linha tangente à curva dos pontos de bolha e perpendicular ao eixo das pressões, representa a maior pressão em que coexistem as duas fases, essa linha tangente é chamada de cricondenbárica.

No capítulo de resultados, serão apresentados os diagramas de fase do gás natural escoando em dutos para cada cenário estudado, os casos considerados são obtidos pela adição de diferentes vazões de inibidor.

2.4 HIDRATOS

Segundo Morales (2014), o fenômeno da formação de hidratos foi provado e documentado por Sir Humphrey Davy, em 1810, através de experimentos onde foi observada e reportada a formação de um composto amarelado, semelhante ao gelo, ao se colocar água em contato com gás cloro a uma temperatura em torno de 0°C. A partir de então os hidratos foram cada vez mais estudados. Em 1934, Hammerschmidt descobriu que os hidratos poderiam originar problemas de obstruções de linhas de transporte de gás natural, o que impulsionou ainda mais a pesquisa em âmbito industrial desse fenômeno. Estudos experimentais foram conduzidos para determinar as condições de pressão e temperatura em que os hidratos eram formados em misturas de hidrocarbonetos.

Cinco anos depois, em 1939, Hammerschmidt também iniciou as pesquisas relacionadas aos efeitos de inibidores termodinâmicos propondo uma equação empírica para a formação de hidratos em tubulações de gás na presença de inibidores. A proposta é importante porque a otimização das operações de produção e transmissão de gás natural depende da capacidade de fazer previsões quantitativas das taxas de formação de hidratos sólidos em função da temperatura, pressão, e composição, incluindo os efeitos de aditivos projetados para inibir a formação de hidratos.

De acordo com Silva (2014), os estudos a respeito dos hidratos são motivados por três linhas principais: os hidratos sendo utilizados para gerar energia; os hidratos formados a partir de mudanças do ambiente local e; a formação de hidratos durante

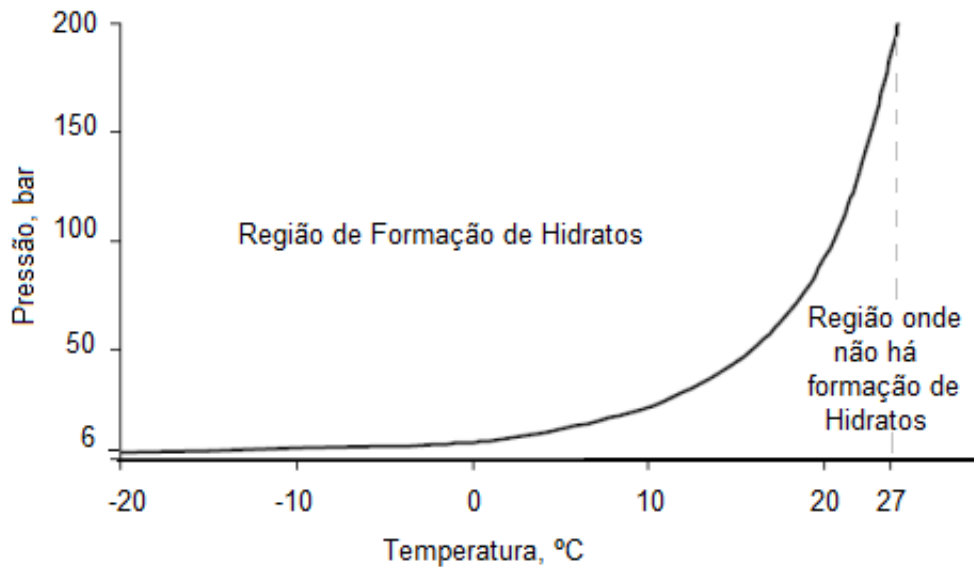
a exploração e produção de petróleo e gás, representando um ponto negativo, prejudicando o sistema ao qual está inserido.

O estudo dos hidratos encontrados em formações geológicas iniciou-se na década de 1960, quando foi descoberto que este fenômeno ocorre nas profundezas do oceano e em sedimentos abaixo de pergelissolo (*permafrost*) nas regiões árticas do mundo. Estima-se que existam cerca de 120×10^{15} metros cúbicos de metano no mundo, e mesmo que não haja a comprovação de que este número esteja correto, os volumes destes depósitos de hidratos são bastante significativos em comparação a outros depósitos de combustível fóssil (MORALES, 2014).

Os hidratos são compostos cristalinos, que se assemelham ao gelo, de composição pouco definida entre moléculas de hidrocarbonetos e água. São uma solução sólida formada pelos componentes do gás natural envolvidos pela presença de água livre, fazendo com que os hidrocarbonetos fiquem no interior da estrutura. Esta solução é gerada através de um completo encapsulamento de um tipo de molécula em outra e, para que isso ocorra, faz-se necessário que condições de altas pressões e baixas temperaturas sejam estabelecidas (HØVRING, 2012)

Segundo Borgund (2007) a formação de cristais de hidrato pode ocorrer quando a mistura de moléculas de água e moléculas de gás está dentro da região da formação do hidrato. As temperaturas são normalmente menores que 27°C e as pressões tipicamente acima de 6 bar. Um diagrama típico para gás natural é ilustrado na Figura 2, o qual demonstra que hidratos podem ser formados na região à esquerda da curva, e na região à direita da curva não haverá formação de hidrato. Gases diferentes fornecem diagramas diferentes. É desejável, portanto, que a curva se encontre o mais deslocado possível para o lado esquerdo, tal que permita a ampliação da “região onde não há formação de hidratos”. Isso justifica a escolha de -40 °C como temperatura de formação de hidratos para pressões altas (Dew Point Control, 2017).

Figura 2 - Diagrama de formação de hidrato de um gás natural formado por 90,4% metano, 5,2% etano, 2,1% propano e traços de N₂, CO₂, iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano e C₆



Fonte: Borgund (2007).

Segundo Ferreira e Saraiva (2011), a formação de hidratos é mais favorável em moléculas de cadeia simples, como o metano e etano, do que em moléculas com maior peso molecular, como o butano e pentano, por exemplo. Isso porque o tamanho das cadeias influencia na formação da estrutura cristalina. Dessa forma, quanto maior o teor de componentes pesados nos hidrocarbonetos gasosos, menor será a tendência de formar hidratos. Caso haja a presença elevada de teores de H₂S e CO₂ no gás, a solução é mais favorável a formar hidratos, devido a estes compostos serem mais solúveis em água que grande parte dos hidrocarbonetos.

Devido a presença de hidrocarbonetos, os hidratos são fontes de energia e são conhecidos pela expressão “gelo que queima”, como pode ser notado na Figura 3.

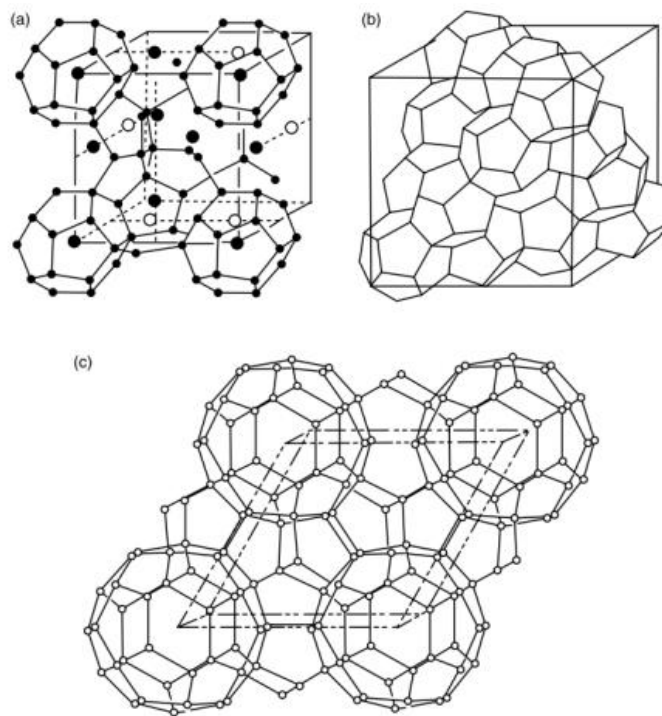
Figura 3 - Hidrato - Gelo que queima



Fonte: Klinkhammer (2017)

Segundo Sloan (2008), os hidratos de gás podem formar três estruturas cristalinas: estrutura I, estrutura II e estrutura H. Estas estruturas são influenciadas pelo tamanho da molécula do gás. Dessa forma, as moléculas menores que normalmente possuem diâmetro menor que $5,86 \text{ \AA}$ formam os hidratos estrutura I; já as moléculas com os diâmetros um pouco maiores, cerca de $6,66 \text{ \AA}$, geram a estrutura II; e as maiores moléculas, cerca de $8,00 \text{ \AA}$ de diâmetro formam a estrutura H. As interações de hidrogênio geradas pelas moléculas de água são importantes para o encapsulamento das moléculas, pois permitem que existam as estruturas moleculares fechadas dos hidratos. A Figura 4 representa os diferentes tipos de estruturas cristalinas.

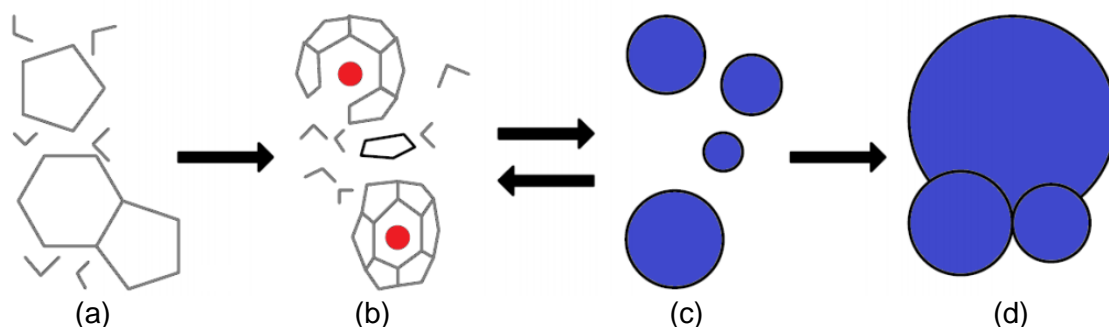
Figura 4 - Representação gráfica das estruturas típicas de hidratos de gás natural, Estruturas sI (a), sII (b) e sH (c)



Fonte: Sloan (2008).

Segundo Carroll (2003) a ligação de hidrogênio pode formar hidratos, pois faz com que as moléculas de água se alinhem em orientações regulares. A presença de certos compostos faz com que as moléculas alinhadas se estabilizem e uma mistura sólida se precipite. As moléculas de água são chamadas de moléculas hospedeiras, e os outros compostos, que estabilizam o cristal, são chamados de moléculas hóspedes. As moléculas hóspedes são mais frequentemente referidas como formadoras ou convidadas. Os cristais de hidrato têm estruturas tridimensionais complexas nas quais as moléculas de água formam uma gaiola e as moléculas hóspedes são aprisionadas nas gaiolas, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Modelo esquemático da formação de Hidratos: a) condição inicial: pressão e temperatura na região de formação de hidrato, mas sem moléculas de gás dissolvidas na água; b) grupos instáveis: devido à dissolução de gás em água, grupos instáveis se formam imediatamente; c) aglomeração: Grupos instáveis aglomeram-se ao compartilhar faces, aumentando então a desordem; d) crescimento e nucleação primária: quando o tamanho do grupo aglomerado alcança um valor crítico, o crescimento se inicia.



Fonte: Sloan (2008).

A estabilização resultante da molécula hóspede é postulada como sendo causada por forças de van der Waals, que é a atração entre moléculas não resultante de atração eletrostática. Conforme descrito anteriormente, a ligação de hidrogênio é diferente da força de van der Waals porque é devido a forte atração eletrostática, embora alguns pesquisadores classifiquem a ligação de hidrogênio como uma força de van der Waals. Outra informação interessante sobre hidratos de gás é que não existe ligação entre as moléculas hóspede e hospedeira. As moléculas hóspedes são livres para girar dentro das gaiolas construídas a partir das moléculas hospedeiras e esta rotação é medida por meio de espectroscópicos (CARROLL, 2003).

O mecanismo descrito, que resulta na formação de hidratos, pode ocorrer durante seu transporte em tubulações. Gasodutos submarinos percorrem longas distâncias em lâminas d'água com profundidade elevada. As elevadas pressões e a troca de calor intensa com o meio externo fazem com que o gás natural, que contém hidrocarbonetos, juntamente com outros componentes e a água produzida (originando o gás úmido), alcancem baixas temperaturas próximas das encontradas no fundo do mar. Estas são as condições ideais para que ocorra a condensação da água que está presente no gás, no interior do gasoduto, formando os hidratos. Tal fato não ocorre em gás desidratado, devido ao ponto de orvalho ser especificado

para as condições de escoamento, ou seja, o ponto de orvalho é menor que a temperatura do gás no leito marinho (SILVA, 2014).

Para prevenir a formação de hidrato, basta eliminar uma das três condições:

- a) a combinação de baixa temperatura e alta pressão, condição que pode ser visualizada na janela de formação de hidratos (Figura 2). Isso significa que temperaturas elevadas e pressões baixas são desejadas no processo de transporte do gás, entretanto, em ambientes frios, típicos para dutos submersos, e dutos de comprimentos elevados, o ambiente favorece o surgimento do fenômeno;
- b) um formador de hidrato, como metano, etano, dióxido de carbono, entre outros;
- c) uma quantidade suficiente de água.

Tipicamente, não é possível a remoção dos formadores de hidrato da mistura (b), pois no caso do gás natural, os formadores de hidrato são o produto desejado na produção. Dessa forma, os hidratos são controlados abordando uma das outras duas considerações (a) ou (c).

De acordo com Carroll (2003), existem alguns fenômenos que também influenciam na formação de hidratos, são eles:

- a) Turbulência:
 - Velocidade alta: válvulas, ou regiões com redução da área aberta ao fluxo, são particularmente susceptíveis à formação de hidratos porque com o aumento da velocidade, e devido ao efeito Joule-Thomson, há uma queda significativa de temperatura. Além disso, a velocidade é alta através do estreitamento na válvula.
 - Agitação: a mistura intensa em uma tubulação, recipiente de processo, permutador de calor, e assim por diante aumenta a formação de hidrato.
- b) Sítios de nucleação: em termos práticos, um local de nucleação é um ponto em que é favorecida uma transição de fase e, neste caso, a formação de um sólido a partir de uma fase fluida. Os locais de nucleação para a formação de hidrato

incluem uma imperfeição na tubulação, um ponto de solda, um encaixe da tubulação (cotovelo, válvula) e etc. Presença de lama, sujeira e areia também são locais de nucleação.

- c) Água livre: não é necessária para a formação de hidrato, mas sua presença certamente a potencializa, pois a superfície livre água-gás é um bom local de nucleação.

Kidnay e Parrish (2006) comentam que, caso seja prática e economicamente viável, a desidratação do gás pode ser uma escolha adequada para evitar a formação do hidrato em correntes de gás natural. Devido ao grande volume e alta pressão, as operações *offshore* frequentemente utilizam processos de desidratação. Porém, a maneira como desidratar o gás para prevenir a formação do hidrato é incerta. O gás certamente deveria ter um ponto de orvalho da água abaixo da menor temperatura de operação, para evitar a condensação da água. A termodinâmica prediz que os hidratos podem se formar mesmo quando a fase gás está insaturada com água. Esse problema tem ocorrido em determinados casos de tubulações em que o tempo de residência do gás é incomumente longo, porém isto é extremamente raro. Esta ocorrência é explicada por meio de argumentos mecanísticos. Normalmente, vinte ou mais moléculas de água são necessárias para formar uma gaiola ao redor da molécula de gás, e muitas gaiolas podem se combinar para formar uma rede de hidratos. Assim, a probabilidade de um número suficiente de moléculas de água em concentrações de partes por milhão advindo em conjunto para formar a rede de hidratos é baixa.

O hidrato não necessariamente se aglomera no mesmo local onde se forma. Em uma tubulação, ele pode ser transportado com a fase fluida e tende a se acumular no mesmo local que o líquido, causando alguns problemas. Durante o escoamento, as acumulações podem bloquear a linha, como pode ser observado na Figura 6, e danificar os equipamentos.

Figura 6 – Hidrato coletado na abertura do recebedor de *pig*



Fonte: Vaz, et al. (2008).

Em um campo de produção no Mar do Norte, por exemplo, os *plugues* de hidrato se formaram ao longo de 10 km de tubulação bloqueando tubulações com 40 polegadas de diâmetro. Alguns desses *plugues* demoraram semanas ou mesmo meses para se dissociarem, causando perda de produção e criando um alto risco à segurança e ao meio-ambiente (RIAZ et al., 2014).

Algumas vezes, a utilização de *pig* é suficiente para remover pequenas quantidades de hidrato da tubulação. O *pig* se encaixa firmemente na linha e raspa o interior do tubo, sendo transportado ao longo da linha com o fluxo do fluido e, ao fazê-lo, remove quaisquer sólidos (hidrato, parafina, sujeira) do interior da linha. Esta operação (*pigging*) também pode ser usado para remover acumulações de líquidos. Contudo, a passagem do *pig* deve ser utilizada periodicamente de modo que as acumulações de hidratos não se tornem problemáticas. Normalmente, *pigging* não é especificamente usado para remover hidratos de uma linha, porém com esta ferramenta é capaz de remover alguns locais de nucleação de formação dos hidratos, ela pode ser muito benéfica para a manutenção e bom funcionamento de um gasoduto (CARROLL, 2003).

Normalmente sistemas com gás dominante possuem pequenas frações de hidrocarbonetos líquidos ou água líquida. Segundo Morales (2014), podem ser descritos cinco etapas para a formação de hidratos em tubulações que transportam esses tipos de fluidos:

1. a presença de água na tubulação, devido a água produzida e a água condensada do gás;
2. depósitos de hidratos originalmente se formam nas paredes da tubulação, por meio da condensação do vapor ou água. A parede do tubo é o local com a temperatura mais baixa;
3. com o passar do tempo, os depósitos de hidratos na parede ganham espessura e a área aberta ao fluxo diminui, fazendo com que o depósito se acumule de forma irregular, e a queda de pressão no tubo aumenta;
4. o depósito de hidratos na parede se solta por causa do escoamento do fluido no tubo e por causa do peso que o depósito vai acumulando;
5. as partículas de hidratos se deslocam na tubulação e bloqueiam o canal de escoamento, formando um plugue, que resulta em picos de pressão.

2.5 MÉTODOS QUÍMICOS DE PREVENÇÃO DA FORMAÇÃO DE HIDRATOS - INIBIDORES

Segundo Campbell (1992) a maneira certa de se prevenir hidratos é a conservação das linhas e equipamentos de produção e transporte sem a presença de água líquida, entretanto existem ocasiões em que é necessário operar a linha de produção contendo água líquida e, caso a temperatura mínima do gás na linha seja menor do que o ponto de formação do hidrato, se faz necessário adicionar inibidores.

A prevenção dos hidratos de gás também pode ser alcançada por meio de métodos físicos, como o aumento da temperatura, isolamento de tubulações, e redução da pressão. Contudo, estes métodos geralmente não são usados como estratégias de mitigação, pois podem ser proibitivamente caros e em alguns casos inclusive não são possíveis.

De acordo com Nagappayya *et al.* (2014) o uso de inibidores químicos de hidrato tem se tornado a solução preferida para lidar com este problema. Estes inibidores são classificados em duas categorias: inibidores termodinâmicos de hidrato (THIs) e inibidores de hidrato de baixa dosagem (LDHIs). THIs são normalmente solventes como o metanol ou o etileno glicol, que são adicionados em quantidades proporcionais à água produzida, de maneira a evitar a formação de hidratos. Uma vez que estes THIs são adicionados em grandes quantidades (fração mássica de 0.20 a 1 baseado na fração de água), eles podem ter o custo proibitivo e também

afetar a qualidade do fluido, um problema que precisa ser tratado com o *midstream*, nas atividades de refinamento.

Atualmente, existe um grande interesse no desenvolvimento de LDHIs, que são dosados em quantidades bem menores do que THIs (fração mássica de 0.01 a 0.05 baseado na fração de água). Existem dois tipos de LDHIs: polímeros solúveis em água, chamados inibidores cinéticos de hidrato (KHIs) e inibidores antiaglomerantes de hidrato (AAs). KHIs atrasam o processo de nucleação do hidrato para certa extensão de tempo, proporcionando assim tempo suficiente para o transporte de fluidos antes que os hidratos se formem. AAs, por outro lado, permitem que os hidratos se formem como uma pasta transportável e previnem que eles se aglomerem para formar estruturas de hidrato fisicamente maiores que possam bloquear as tubulações. (NAGAPPAYYA et al., 2014)

2.5.1 Inibidores Termodinâmicos de Hidrato - THI

Inibidores químicos, como o metanol e outros álcoois e dióis, têm sido usados extensivamente por décadas pela indústria de óleo e gás para minimizar bloqueios de hidrato em tubulações de gás natural. Os álcoois são provavelmente os inibidores termodinâmicos mais conhecidos, e seus efeitos têm sido investigados desde a década de 1930. Como resultado de diversos estudos experimentais e teóricos, a fase limite de temperatura e pressão dos hidratos na presença de vários álcoois tem sido determinada adequadamente. Os modelos de equilíbrio termodinâmico que tem sido desenvolvidos expressam a igualdade dos potenciais químicos de água (e da molécula hóspede) em todas as fases. Portanto, um componente importante de cálculos de equilíbrio é a atividade da água em fase líquida. Vários métodos são avaliados para determinar a atividade de água em misturas com álcoois, porém, esses cálculos não necessariamente esclarecem os mecanismos em que um inibidor pode ser mais efetivo do que outro na diminuição das atividades de água em misturas. O mecanismo pelo qual os inibidores decompõem o hidrato ainda se mantém como uma questão de investigação. (NIHOUS; KINOSHITA; MASUTANI, 2009)

2.5.1.1 Metanol

O metanol consiste de um grupo metil ligado a um grupo hidroxil e possui a estrutura mais simples dentre todos os compostos de álcool. Também é conhecido como álcool metílico, carbinol ou álcool da madeira. É incolor, volátil e é um líquido altamente inflamável à temperatura ambiente. O metanol é miscível com etanol, éter, benzeno, cetonas e outros solventes orgânicos. O peso molecular do metanol é 32.04. (LUTTRELL, 2011)

Segundo Abay e Svartaas (2010), o metanol, quando aplicado em grandes quantidades, previne a cristalização do hidrato ao deslocar termodinamicamente o limite da fase do hidrato para menor temperatura e maior pressão. Contudo, quando aplicado em pequenas quantidades, os efeitos do metanol podem ser contraditórios, tanto como sendo um inibidor quanto como um indutor da formação de hidrato.

No que diz respeito à inibição, o metanol tem dois efeitos na cristalização do hidrato. O grupo hidroxil tem o maior efeito ao ligar o hidrogênio às moléculas de água, já o grupo metil tem menor efeito, pois tende a organizar as moléculas de água em competição direta por um hidrato hóspede. Outro efeito do metanol está na tensão superficial de uma interface gás-solução.

2.5.1.2 Monoetilenoglicol

Monoetilenoglicol, também conhecido como etilenoglicol ou MEG, é um diol, um composto químico que contém dois grupos hidroxil ligados a átomos de carbono separados em uma cadeia alifática. O monoetilenoglicol é o diol mais simples, é incolor, praticamente inodor, possui baixa viscosidade e é um líquido higroscópico à temperatura ambiente. Como outros glicols, o monoetilenoglicol sofre reações comuns aos álcoois monohídricos, formando ésteres, acetais, éteres e produtos similares. Por possuir a habilidade de reduzir o ponto de congelamento quando misturado à água, o monoetilenoglicol é usado como composto base de formulações anticongelantes/antirrefrigerantes. (INTRATEC SOLUTIONS, 2016)

De acordo com Riaz et al. (2014), quando são analisadas as escolhas feitas por operadores no setor de petróleo e gás para instalações recentemente criadas ou planejadas de gás condensado, pode-se constatar que o monoetilenoglicol é o

inibidor mais escolhido. Isto se deve à vantagem oferecida pelo monoetilenoglicol em economia, proteção contra corrosão, desidratação do gás, saúde, segurança e meio ambiente quando comparado ao metanol. Por outro lado, o metanol, por causa de sua viscosidade menor, causa menos queda de pressão, reduzindo então a potência de bombeamento exigida para injeção.

2.5.2 Inibidores de Hidrato de Baixa Dosagem - LDHI

Segundo Mokhatab, Poe e Speight (2006), em muitos casos, a formação de plugue de hidrato é impedida através da adição de glicóis (geralmente etilenoglicol, devido ao seu menor custo, menor viscosidade e menor solubilidade em hidrocarbonetos líquidos e menor pressão de vapor, reduzindo as perdas de fase gasosa) para diminuir temperatura de formação de hidrato. No entanto, para serem eficazes, os glicóis devem ser adicionados a taxas de até 100% do peso da água e como os glicóis são inibidores caros, há uma necessidade de plantas *onshore* ou *offshore* adicionais, dispendiosas e que consomem espaço para sua regeneração. Por isso, é útil desenvolver novos redutores de hidrato, que podem ser utilizados a concentrações muito mais baixas e, portanto, custos muito menores.

As considerações de custo associadas aos inibidores termodinâmicos têm motivado a busca por estratégias alternativas de controle dos hidratos. O desenvolvimento de "inibidores de hidrato de baixa dosagem" (LDHIs) como substituto para alcoóis têm sido um tema de pesquisa abordado por muitas décadas. Os LDHIs são eficazes em baixas concentrações (tipicamente 0,5-3% em peso) e seus desempenhos são também dependentes da extensão do sub-resfriamento no sistema, isto é, da diferença entre a temperatura de equilíbrio do hidrato e a temperatura de operação a uma determinada pressão (ERSTAD, 2009)

Os inibidores de baixa dosagem permitem que as tubulações submarinas de transporte de gás manipulem grandes volumes de gás sem injeção adicional de glicol ou unidades de recuperação de glicol extra. Estes novos inibidores de hidrato podem levar a economia substancial de gastos, não apenas pelo custo reduzido do novo inibidor, mas também pelo tamanho das instalações de injeção, bombeamento e armazenamento. Os LDHIs têm como base uma técnica que não altera as condições termodinâmicas do sistema. De fato, os LDHI atuam nos estágios iniciais

da formação de hidrato modificando as propriedades reológicas do sistema (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006)

De acordo com Erstad (2009), os LDHIs têm um enorme potencial de aplicação para substituir os inibidores termodinâmicos (metanol e glicóis). Atualmente, a forma de como os LDHIs trabalham a nível molecular ainda não está totalmente compreendida ou documentada, embora tenham sido aplicadas no campo. No entanto, o uso de LDHIs é feito com restrições, devido à sua toxicidade. A principal preocupação é a sua baixa biodegradabilidade. Alguns trabalhos estão em desenvolvimento com o objetivo de tornar estes produtos menos prejudiciais ao meio ambiente.

2.5.2.1 Inibidores Cinéticos de Hidrato – KHI

Os KHI atuam retardando a nucleação inicial do hidrato, isto é, aumentando o tempo de indução da formação de hidrato. Além disso, os inibidores cinéticos adsorvem-se os cristais de hidrato crescentes na interface hidrato/água, impedindo que pequenos cristais de hidrato se tornem maiores, retardando assim a taxa de crescimento e prolongando o período de tempo antes do crescimento catastrófico ocorrer. Este atraso no crescimento de hidrato significa que se pode operar dentro da área estável do diagrama de fases durante um determinado período de tempo sem o aparecimento de hidratos. Os inibidores cinéticos são tipicamente compostos poliméricos solúveis em água (ERSTAD, 2009).

A maioria dos inibidores cinéticos comerciais são produtos químicos poliméricos de elevado peso molecular, que são eficazes tipicamente em concentrações de 10 a 100 vezes menores do que as concentrações dos inibidores termodinâmicos. Os KHIs podem impedir a nucleação de cristais ou o crescimento durante um atraso suficiente em comparação com o tempo de residência na tubulação. Quanto mais profundo um sistema opera dentro da região de hidrato, mais curto é o tempo durante o qual os inibidores de hidrato cinético podem retardar a formação de hidrato. Os atrasos alcançáveis variam entre as semanas se o gasoduto opera menos do que 5,6°C na região de hidrato para horas se o gasoduto opera em 10°C na região de hidrato (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006).

Os inibidores cinéticos são relativamente insensíveis à fase hidrocarbonada e, por isso, podem revelar-se aplicáveis a uma ampla gama de sistemas de hidrocarbonetos. No entanto, a aplicação industrial de inibidores cinéticos depende da repetibilidade dos resultados dos ensaios em tubulações entre laboratório, planta piloto e campo, e a capacidade de transferência entre diferentes plantas.

2.5.2.2 Inibidores Antiaglomerantes de Hidrato – AA

Os AAs são inibidores que impedem a aglomeração, mas não a formação de hidratos. A chave para a eficácia dos AAs são as suas estruturas e propriedades surfactantes. Sabe-se que os surfactantes AA funcionam contendo grupos das partes polares que podem interagir com a rede de moléculas de água de hidrato, e um grupo de cauda hidrofóbica que atrai a fase de hidrocarboneto. Ocorre um mecanismo que influencia a molhabilidade do hidrato, tornando a superfície do hidrato "molhada com óleo". Partículas de óleo úmido tendem a estabilizar as emulsões água/óleo. Acredita-se que os tensoativos AA estabilizam a fase aquosa como pequenas gotículas dispersas na fase hidrocarbonada como uma emulsão sem óleo, e os hidratos formam-se dentro destas pequenas gotículas. Assim, os AAs fazem com que os hidratos formem dispersões ou suspensões que são mantidas na fase oleosa e facilmente transportadas como suspensões em linhas de produção. Um mecanismo adicional proposto é que os AAs dispersem as partículas de hidrato, impedindo-as de entrarem em contato e aderirem juntas (ERSTAD, 2009).

Segundo Sun et al. (2015), os inibidores cinéticos são geralmente ineficazes para grandes variações de temperatura, que é o cenário normalmente encontrado em águas profundas. Os AAs se tornam uma opção promissora porque a formação de pequenas partículas dispersas de hidrato permite o fluxo da lama. O *plugging* de hidrato de gás está intimamente ligado ao aumento da viscosidade a partir da aglomeração de partículas de hidrato. Em tubulações, as partículas de hidrato aderem umas às outras por forças capilares, estas agregadas capturam o líquido livre e gás, o que resulta numa fração de volume eficaz muito mais elevada do que a verdadeira fração de volume de hidrato. Os agregados grandes dão uma fração de volume efetiva de hidrato superior à fração de hidrato verdadeira, devido ao

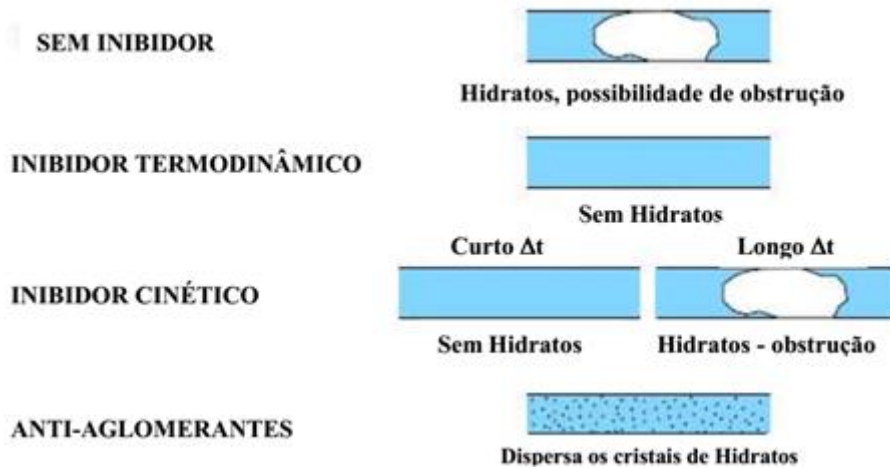
aprisionamento de líquidos. AAs reduzem as forças capilares, levando a diminuição da fração de volume de hidrato efetiva, resultando num fluxo sem obstrução.

Sun et al. (2015) dizem que as medições do tamanho de partícula de hidrato fornecem dados básicos para melhorar a compreensão da reologia do hidrato e do mecanismo antiaglomeração. Convencionou-se que uma fase oleosa em grandes quantidades é exigida para a antiaglomeração de hidratado. As misturas de óleo / água / agente tensoativo foram pensadas para formar emulsão água em óleo, a partir da qual as partículas do hidrato podem ser dispersas na fase oleosa quando as condições caem no regime de hidratação. No trabalho realizado por Sun et al. (2015) demonstrou que a anti-aglomeração de hidrato pode ser realizada em emulsões de água em óleo, emulsões de óleo em água e também em micelas, nas quais não existe a fase de óleo em ambos os sistemas de gás natural e metano.

2.5.3 Comparações entre inibidores

Na Figura 7, encontra-se um resumo da ação de cada um dos inibidores de hidratos mencionados no trabalho, em relação a condição do seu inibidor, sendo que: sem inibidor o sistema está vulnerável à formação de hidratos; o inibidor termodinâmico desloca da curva de formação de hidratos para menor temperatura e maior pressão; o inibidor cinético aumenta o tempo de indução da formação de hidratos; e os inibidores antiaglomerantes impedem a aglomeração dispersando os cristais de hidratos.

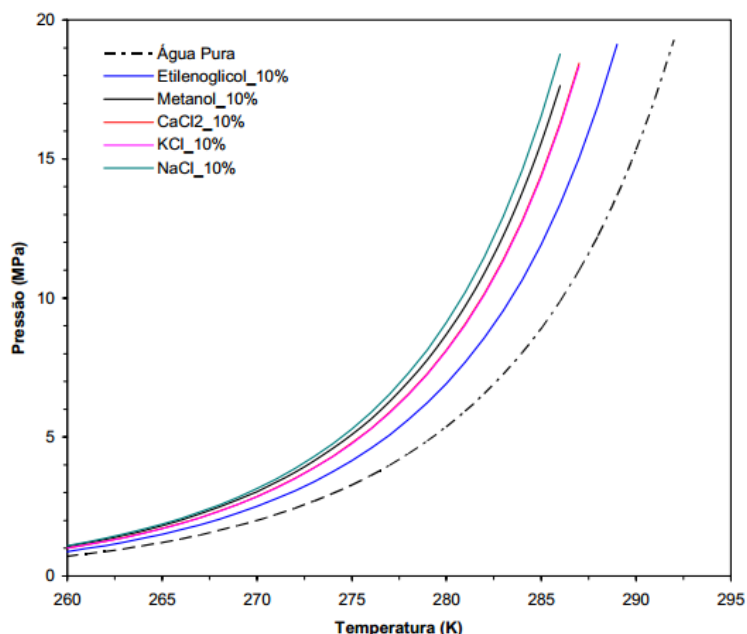
Figura 7 - Forma de atuação dos inibidores de formação de hidrato



Fonte: ANDRADE (2009).

Baptista, Rossi e Morales (2006) realizaram uma análise termodinâmica da formação de hidratos em atividades de perfuração e uma análise da influência da adição de inibidores, obtendo os resultados para a formação de hidratos a partir do gás metano. Na Figura 8, faz-se um comparativo entre a eficácia de cinco inibidores estudados pelos autores, entre eles, os inibidores Metanol e Etilenoglicol destacados na seção 2.4.1, comparando para a condição sem inibidores em termos da janela de formação de hidratos (Figura 2).

Figura 8 - Comparação do desempenho de inibidores na janela de formação de hidratos



Fonte: Baptista; Rossi; Morales (2006).

Ao analisar o desempenho dos inibidores, o desejável é que a ação deles influencie na temperatura e pressão de formação do hidrato no gás, ou seja, diminuindo essa temperatura e aumentando essa pressão de formação. Dessa forma, o resultado de melhor desempenho é da curva mais à esquerda do eixo da temperatura e mais acima do eixo da pressão. Conforme pode ser observado na Figura 8, dos inibidores analisados pelos autores, o NaCl apresentou o melhor poder de inibição, seguido por: metanol, KCl, CaCl₂ e etilenoglicol.

2.6 MÉTODOS TÉRMICOS DE PREVENÇÃO DOS HIDRATOS – AQUECEDOR ELÉTRICO

Segundo Mokhatab, Poe e Speight (2006) os métodos térmicos utilizam a conservação ou a introdução de calor, a fim de manter a mistura fluida fora do intervalo de formação de hidrato (lado direito da Figura 8). A conservação do calor no interior do tubo é uma prática comum e é realizada através do isolamento do duto. O projeto destes sistemas busca um equilíbrio entre o alto custo do isolamento, a operacionalidade pretendida do sistema e o nível de risco aceitável.

Diversas opções estão disponíveis para aquecer uma tubulação, sendo o mais simples um revestimento externo de água quente. Outros métodos utilizam o rastreamento térmico condutor ou indutivo. Existe preocupação com a confiabilidade

dos sistemas condutores. Um sistema de aquecimento por resistência elétrica pode ser desejável para sistemas de deslocamento longo, onde o isolamento disponível é insuficiente. Tais sistemas fornecem controle de temperatura do fluido ambientalmente aceitas. O efeito também é um aumento na produção, pois não há tempo perdido por despressurização desnecessária, *pigging*, aquecimento médio de circulação ou remoção do bloqueio de hidrato.

De acordo com Nysveen et al. (2007), a aplicação de isolamento térmico na tubulação reduz a queda da temperatura durante o transporte de fluido. Para distâncias mais curtas e/ou a necessidade de manter altas temperaturas no duto, esta pode ser uma medida suficiente. No entanto, durante a parada de operação ou o escoamento à vazões mais baixas, é difícil manter a temperatura do fluido transportado acima do limite crítico. Ao aquecer o gasoduto eletricamente, a necessidade de injeção química é reduzida consideravelmente. O aquecimento elétrico mostrou ser muito adequado para tubulações longas, pois o calor pode ser gerado uniformemente ao longo de todo o comprimento.

Para transmitir calor através de cabos de energia, a distância entre a parede da tubulação e os cabos deve ser pequena. Caso contrário, uma grande parte do calor é dissipada no mar. Além disso, a tensão precisa ser baixa para permitir o isolamento fino do cabo. Para este método, as propriedades elétricas e magnéticas do material da parede da tubulação apenas têm influência moderada sobre o calor dissipado nos cabos. Já para o aquecimento indutivo, a dissipação de perda na parede da tubulação depende das propriedades elétricas e magnéticas do material da tubulação. Normalmente, é necessária uma qualidade de aço magnético e a geração de calor pode ser otimizada ajustando a frequência da fonte de alimentação. Um problema com os dois métodos acima é como incorporar o cabo dentro do isolamento térmico.

Segundo Clase e Ystad (2009), em um sistema de aquecimento elétrico direto (DEH), a tubulação a ser aquecida é um condutor ativo no circuito elétrico formado pelo riser dinâmico DEH, os cabos de alimentação blindados (AFCs), o cabo *piggyback* (PBC) e a linha de fluxo. O efeito de aquecimento resulta do fato de que uma corrente elétrica que flui em um condutor metálico gera calor. A corrente alternada (CA) vem do sistema de alimentação superior através do cabo riser DEH e

este cabo está conectado ao AFC na caixa de junção submarina. Usando o AFC, um dos condutores no cabo vertical do DEH está ligado ao limite inferior próximo, enquanto o outro condutor é articulado a um cabo (PBC). O último está conectado à linha de fluxo na extremidade distante. Por razões de segurança e confiabilidade, o sistema de aquecimento está conectado eletricamente à água do mar circundante (ou seja, é um "sistema aberto") através de vários ânodos sacrifícios. Estes ânodos devem ser avaliados tanto para proteção contra corrosão, quanto para aterramento suficiente do sistema durante o tempo de vida esperado do fluxo e a vida útil do sistema de aquecimento.

Nysveen et al. (2007) afirmam que o DEH, consiste em uma fonte de corrente monofásica alternada onde a corrente que flui na parede da tubulação e retorna em um cabo em paralelo e em proximidade à tubulação aquecida. Dessa forma, o cabo pode ser amarrado na tubagem durante o processo de instalação. Também é possível instalar o cabo separadamente no fundo do mar, mas isso resulta em uma distância maior entre o cabo e os dutos e, portanto, em uma maior demanda de energia.

3 ESPECIFICAÇÃO DO PROBLEMA ABORDADO

Este capítulo tem por objetivo descrever as características do sistema e geometrias utilizadas durante a simulação dos casos estudados neste trabalho.

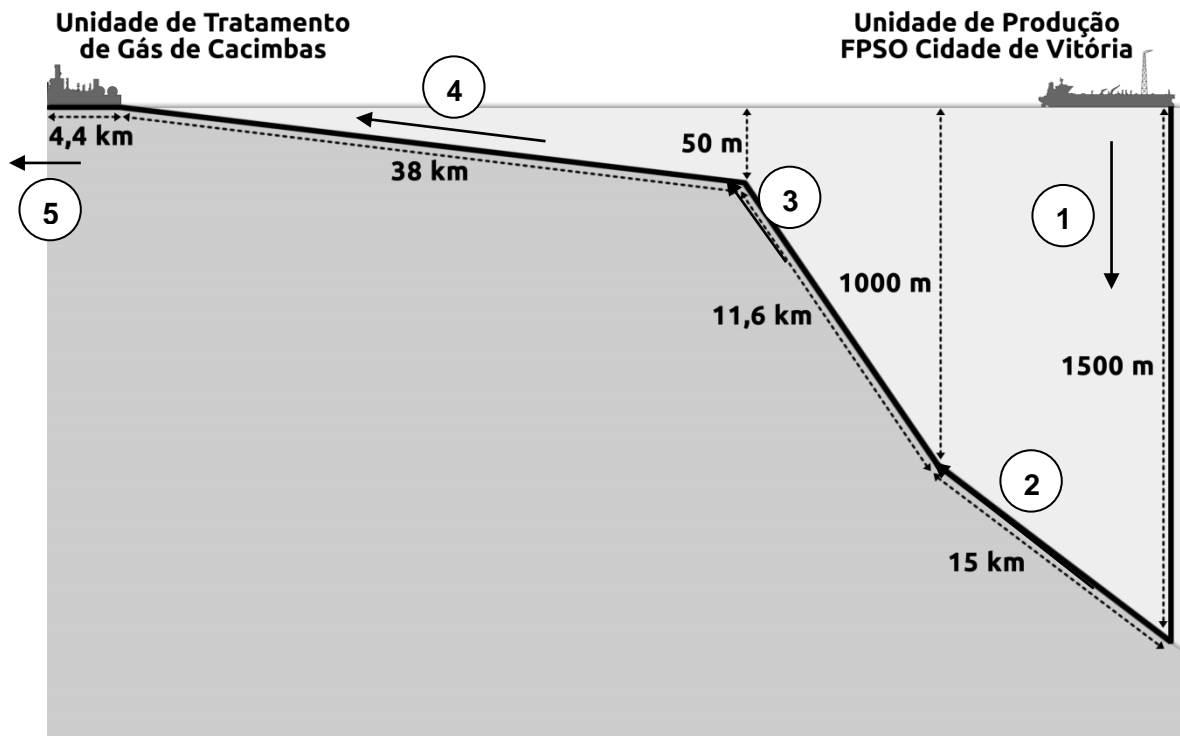
3.1 GEOMETRIA E DADOS DO SISTEMA ESTUDADO

No cenário estudado, a Unidade de Produção de Petróleo e Gás Natural FPSO Cidade de Vitória, localizada em alto mar a 60 km da costa do Espírito Santo, permite a produção de gás proveniente de dois campos marítimos de exploração. O transporte do gás até a Unidade de Tratamento de Gás de Cacimbas (UTGC), em terra também na região do Espírito Santo, é realizado por meio de um gasoduto submarino, com 12 polegadas de diâmetro interno e comprimento total de 70,5 km. O diâmetro do gasoduto é constante ao longo de toda sua extensão. O comprimento é formado por cinco segmentos que acompanham, de forma simplificada, as irregularidades do leito marinho desde a localização da FPSO até o litoral onde se encontra a UTGC.

Cerca de 20 km da tubulação estão localizados em águas profundas, 45 km localizados em águas rasas e 4,4 km em terra. Os segmentos são: um vertical de 1,5 km até o leito marinho, três segmentos de 15 km, 11,6 km e 38 km, e um segmento de 4,4 km em terra. Conforme ilustrado na Figura 9, o transporte do gás percorrerá os segmentos enumerados no gasoduto.

Segundo ANP (2016), a capacidade média diária de produção de gás do FPSO Cidade de Vitória é de 3.500.000 m³/d e por isso, durante a simulação será adotada a vazão de 3.000.000 m³/d que é uma vazão que representa cerca de 85% da capacidade máxima.

Figura 9 – Esquema simplificado do transporte do gás da Unidade de Produção para a UTGC

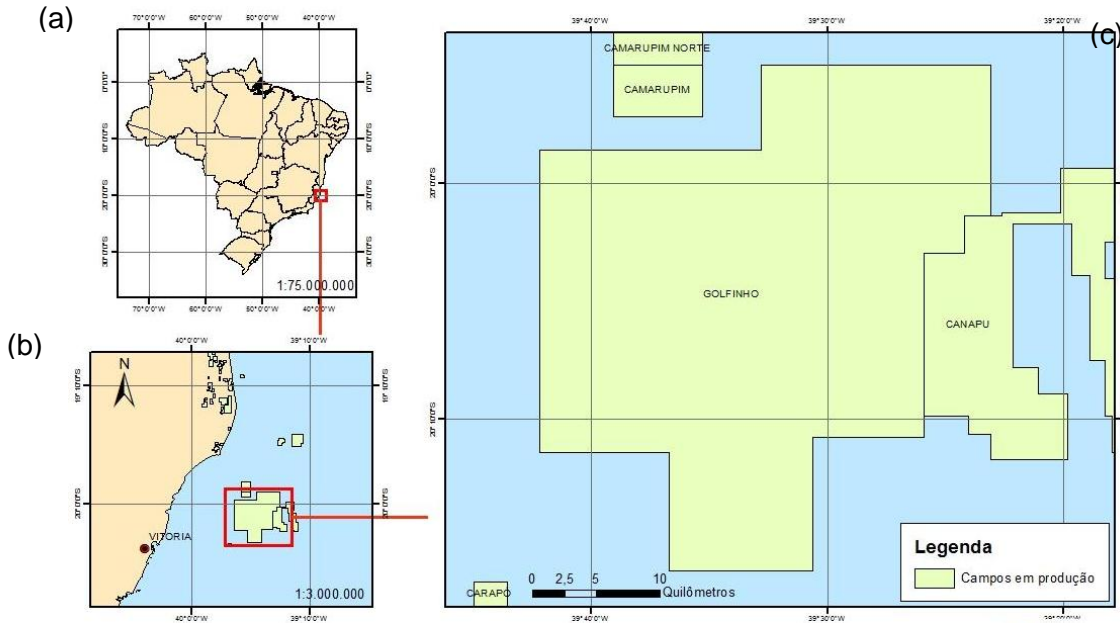


Fonte: Autora.

A Unidade de Produção FPSO Cidade de Vitória, em diante denominada de FPSO, está localizada no oceano, à 20° 2' 32" de latitude sul e à 39° 31' e 29" de longitude oeste. A UTGC está localizada em terra, no município de Linhares – ES, 64 km à noroeste da Unidade de Produção.

Segundo a ANP (2016), os campos de petróleo e gás natural explorados pelo FPSO são o Campo de Golfinho e o Campo de Canapu. O Campo de Golfinho tem como fluido principal o óleo e possui sete poços produtores, com média diária de produção de 624.580,91 m³ de gás. A localização do Campo de Golfinho é ilustrada na Figura 10.

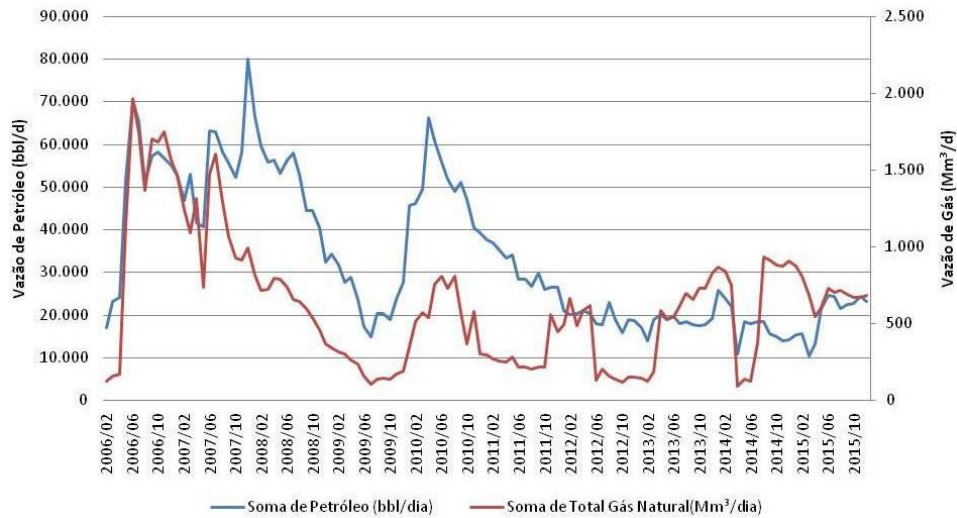
Figura 10 – Mapa de Localização do Campo de Golfinho – a) localização geográfica em relação ao Brasil; b) localização geográfica em relação à Costa; c) ampliação da localização do Campo de Golfinho



Fonte: ANP (2016)

A Figura 11 ilustra a vazão média de petróleo (eixo vertical esquerdo em bbl/d) e gás (eixo vertical direito em Mm^3/d) do Campo de Golfinho, para o período de Fevereiro de 2006 a Outubro de 2015. Nesse período, a produção de óleo alcançou seu valor máximo de 80.000 bbl/d em Outubro de 2008, e mínimo de 10.000 bbl/d em Fevereiro de 2015. Para o caso do gás estes limites são 2.000 Mm^3/d e 125 Mm^3/d .

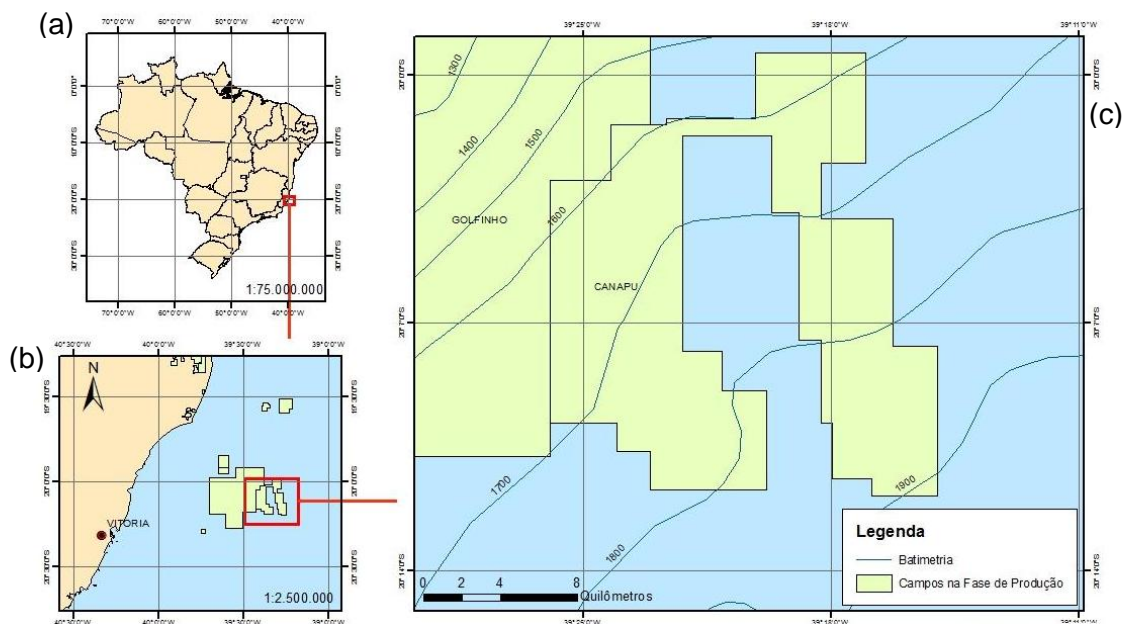
Figura 11 – Vazão média de petróleo e gás do Campo de Golfinho ao longo de 14 anos. “Mm³/d” significa “mil metros cúbicos por dia”



Fonte: ANP (2016).

Segundo a ANP (2016), o Campo de Canapu tem como fluido principal o gás e possui um poço produtor, com média diária de produção de 1.115.662,14 m³ de gás. A localização do Campo de Canapu é ilustrada na Figura 12.

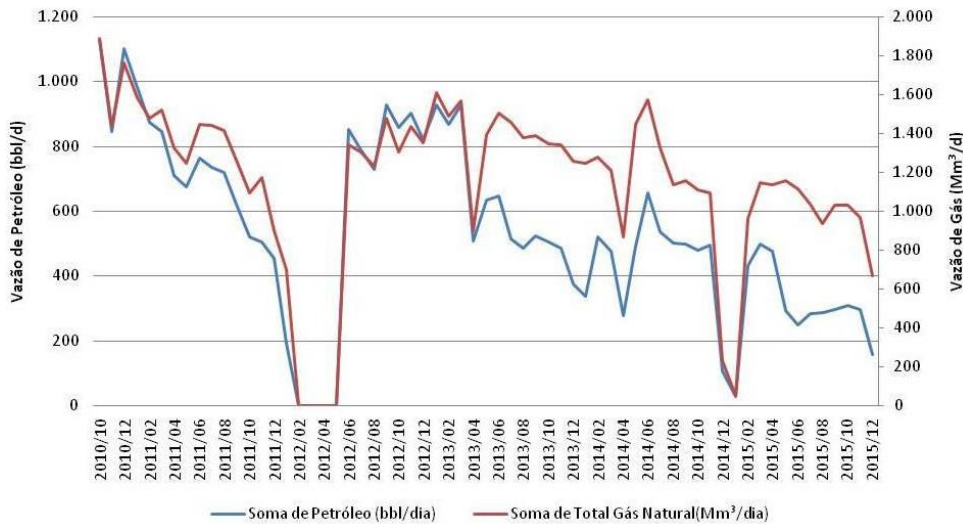
Figura 12 – Mapa de Localização do Campo de Canapu – a) localização geográfica em relação ao Brasil; b) localização geográfica em relação à Costa; c) ampliação da localização do Campo de Canapu



Fonte: ANP (2016).

A Figura 13 ilustra a vazão média de petróleo e gás do Campo de Canapu, para o período de Outubro de 2010 a Dezembro de 2015. O petróleo produzido oscilou entre 1.150 bbl/d e 0 bbl/d, já o gás teve seus valores entre 1.800 Mm³/d e 0 Mm³/d.

Figura 13 – Vazão média de petróleo e gás do Campo de Canapu. “Mm³/d” significa “mil metros cúbicos por dia”



Fonte: ANP (2016).

3.2 CARACTERÍSTICAS DO PROBLEMA

O transporte de gás em tubulações localizadas em altas profundidades submete o gás transportado a condições de temperatura e pressão críticas (baixas temperaturas e altas pressões). Além disso, a presença de água no gás natural é um inconveniente, pois, em condições extremas favorece a formação de hidratos. Metano, etano, etileno, propileno, CO₂, H₂S, formam cristal do Tipo I. Propano, butanos, N₂, O₂ e argônio formam cristal do Tipo II. É um erro comum pensar que hidratos somente se formam quando há água livre. Hidratos podem se formar em equilíbrio com vapor não saturado ou hidrocarbonetos em fase líquida. Estes hidratos são referidos como hidratos de fase vapor e hidratos de fase líquida. Assim têm-se três tipos: em água livre, fase vapor e fase líquida.

Normalmente, a avaliação da formação de hidratos é feita pela análise do ponto de orvalho do gás e da água. Através dessa análise é possível conhecer as

características termodinâmicas da formação do hidrato e assim, definir a quantidade de inibidor a ser adicionado ao sistema para prevenir ou controlar o problema.

Na Unidade de Produção normalmente o gás é submetido a um processo de desidratação para inibir a formação de hidratos. Os inibidores termodinâmicos de hidratos (THI) normalmente são utilizados em caso de falhas ou ineficiência no processo de desidratação.

A proposta deste trabalho é dimensionar de uma maneira mais precisa a temperatura de formação de hidratos na corrente de gás e, dessa forma, otimizar a aplicação de um inibidor termodinâmico de hidratos na FPSO que atenda, sem desperdícios e com eficiência, o caso estudado, diminuindo a temperatura de formação deste inconveniente à produção e atuando como uma alternativa confiável de redundância ao processo de desidratação do gás. Para Unidades de Produção que não disponham de processos de desidratação, a aplicação do inibidor termodinâmico de hidratos poderá ser utilizada como solução principal para prevenir a formação de hidratos.

A Tabela 1 descreve a composição do gás natural transportado da Unidade de Produção para a Unidade de Tratamento. Os dados da Tabela 1 foram adquiridos por meio de pesquisa de campo.

Tabela 1: Composição do gás

Composto químico	Fração molar
Metano (C1)	0,8854
Etano (C2)	0,0479
Propano (C3)	0,0242
i-Butano (iC4)	0,0049
n-Butano (nC4)	0,0078
i-Pentano (iC5)	0,0023
n-Pentano (nC5)	0,0022
n-Hexano (C6)	0,0016
n-Heptano (C7)	0,0007
n-Octano (C8)	0,0002
n-Nonano (C9)	0,0002
n-Decano (C10)	0,0001
Nitrogênio (N2)	0,0122
Dióxido de Carbono (CO2)	0,0103

A pressão utilizada em uma Unidade de Produção depende da vazão do gás e da configuração do gasoduto (diâmetro da tubulação e profundidade localizada). Considerando que, segundo a ANP (2016), a capacidade de processamento do FPSO é de 3.500.000 m³/d (3.500 Mm³/d), será estimado para este estudo uma vazão de 3.000.000 m³/d (3.000 Mm³/d), com a pressão do sistema de 12.000 kPa. Os dados estimados foram obtidos com base em dados de campo.

A temperatura nas Unidades de Produção e de Tratamento é normalmente ambiente, entre 20 e 30°C. Porém, para o transporte por meio de tubulações localizadas em águas profundas, a temperatura é de 4°C. O coeficiente de transferência de calor com o ambiente é assumido como 6.5 W/m²/C ao longo de todo o comprimento do duto, que é o coeficiente do aço (ASPEN TECHNOLOGY, 2014).

4 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

4.1 EQUAÇÕES DE TRANSPORTE DE GÁS

O projeto de uma tubulação de transporte de gás requer métodos precisos para prever a queda de pressão para determinada taxa de fluxo ou prever a taxa de fluxo para uma queda de pressão especificada em conjunto com a força de compressão instalada e os requisitos de energia, por exemplo, gás combustível, como parte de uma avaliação técnica e econômica. Em outras palavras, existe uma necessidade de métodos práticos para relacionar o fluxo de gás através de uma tubulação, para as propriedades da tubulação e do gás, com as condições de operação, como pressão e temperatura. Os métodos isotérmicos de cálculo da queda de pressão em regime estacionário ou de taxa de fluxo para gasodutos de fase seca monofásicos são as relações mais básicas na engenharia de sistemas de fornecimento de gás. Eles também formam a base de outros cálculos de fluxo transiente mais complexos e projetos de rede (MOKHATAB; POE; SPEIGHT, 2006).

O escoamento unidimensional, não-isotérmico de um fluido compressível escoando em tubulações é descrito pela conservação de massa, quantidade de movimento e energia, conforme descrito nas Equações 1, 2 e 3 (OSIADACZ; CHACZYKOWSKI, 2010).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \frac{\partial(p + \rho w^2)}{\partial x} = -\frac{2f\rho w|w|}{D} - g \sin \alpha \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\left(u + \frac{w^2}{2} \right) \rho \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(h + \frac{w^2}{2} \right) \rho w \right] = \rho(q - wg \sin \alpha) \quad (3)$$

Nestas equações, ρ é a densidade do gás, w é a velocidade do escoamento, x é a coordenada espacial, p é a pressão do gás, g é a aceleração da gravidade, α é o ângulo entre a direção x e a horizontal, f é o fator de atrito Fanning, D é o diâmetro da tubulação, u é a energia interna por unidade de massa de gás (energia interna

específica), h é a entalpia específica e q é a taxa de transferência de calor por unidade de tempo e unidade de massa de gás.

As Equações de 1 a 3 podem ser reescritas em termos de pressão e taxa de fluxo volumétrico sob condições padrões (ao invés de densidade e velocidade, respectivamente). Esta é uma questão de conveniência, uma vez que estas quantidades são comumente medidas e usadas na indústria de gás. Ao usar a Equação 4 de estado para um gás real e a Equação 5 de identidade termodinâmica, têm-se:

$$\frac{p}{\rho} = zRT \quad (4)$$

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_v - p \right] dv \quad (5)$$

Nas Equações 4 e 5, z é o fator de compressibilidade, R é a constante específica dos gases, T é a temperatura do gás, c_v é o calor específico em volume constante, v é o volume específico.

Baseado num modelo de escoamento de gás não isotérmico de estado estacionário, tanto em tubulações *onshore* quanto *offshore*, Gersten et al. (2001) demonstrou que considerar as transferências de calor reduz as incertezas nas capacidades de transporte e perdas de pressão planejadas. Chaczykowski (2010) demonstra que existe uma diferença significativa no perfil de pressão ao longo da tubulação entre processos isotérmicos e não-isotérmicos.

4.2 EQUAÇÕES DE ESTADO

Segundo Peng e Robinson (1976), desde o aparecimento da equação de Van der Waals em 1873, muitos autores propuseram variações nesta relação semiempírica. Uma das modificações mais bem-sucedidas foi a de Redlich e Kwong (1949) que serviram como base para várias equações de Redlich-Kwong (RK) modificadas.

Alguns pesquisadores introduziram funções de desvio para incorporar dados de PVT de substância pura, enquanto outros melhoraram a capacidade da equação ou as previsões de equilíbrio líquido-vapor (VLE).

Uma das modificações mais recentes da equação RK é a proposta de Soave (1972). A equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) ganhou rapidamente aceitação pela indústria de processamento de hidrocarbonetos devido à relativa simplicidade em comparação com as demais e também por causa de sua capacidade para gerar razões de equilíbrio razoavelmente precisas em cálculos VLE.

No entanto, ainda existem algumas deficiências que a equação SRK e a equação RK original têm em comum. A mais evidente é a incapacidade de gerar valores de densidade satisfatórios para o líquido mesmo que as densidades de vapor calculadas sejam geralmente aceitáveis.

Embora não se possa esperar uma equação de estado de duas constantes para fornecer previsões confiáveis para todas as propriedades termodinâmicas, a demanda por previsões mais precisas do comportamento volumétrico das fases coexistentes nos cálculos VLE levou a investigação de uma nova equação, simples, mas que daria melhores resultados do que a equação SRK. Dessa forma, em 1976 surgiu a equação de Peng Robinson, que fornece valores de densidade de líquido melhorados, bem como pressões de vapor precisas e razões de equilíbrio.

4.2.1 Equação de Estado de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson (1976), foi elaborada para cumprir algumas metas, tais como ter parâmetros capazes de serem demonstrados em termos de propriedades críticas e fator acêntrico; ser aplicável a todos os cálculos das propriedades de fluidos em processos de gás natural; ser um modelo com boa precisão próximo ao ponto crítico, principalmente para obter o fator de compressibilidade e densidade de líquidos; e, além disso, as regras de mistura devem ter apenas um parâmetro de interação binário, que não dependa da temperatura, pressão e composição.

A referida equação foi utilizada neste trabalho e é descrita na Equação 9.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (9)$$

P é a pressão do sistema, v representa o volume molar, T é a temperatura, e R é a constante universal dos gases perfeitos ($8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Os parâmetros $a(T)$ e b

são obtidos em função dos componentes puros, de acordo com as Equações 10, 11, 12, 13 e 14.

$$b = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{nc} N_i b_i \quad (10)$$

$$a(T) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} N_i N_j \sqrt{a_i \phi_i(T)} \sqrt{a_j \phi_j(T)} (1 - k_{ij}) \quad (11)$$

$$b_i = 0,07779 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (12)$$

$$a_i = 0,45724 \frac{(RT_{c_i})^2}{P_{c_i}} \quad (13)$$

$$\phi_i = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (14)$$

i e j são identificações de componente, nc corresponde ao número total de componentes no sistema, N caracteriza o número total de mols da mistura, N_i representa o número de mols do componente i , e T_{c_i} e P_{c_i} representam a temperatura e pressão crítica, respectivamente, do componente i .

O fator acêntrico ω_i do componente é definido através da Equação 15.

$$\omega_i = -1,0 - \log_{10} \left(\frac{P_i^{sat}}{P_{c_i}} \right)_{T_n=0,7} \quad (15)$$

4.3 EQUAÇÕES DA FORMAÇÃO DO HIDRATO

Segundo Ng e Robinson (1980), a equação geral que relaciona as propriedades dos hidratos de gás com os parâmetros moleculares desenvolvidos por van der Waals e Platteuw (1959) é descrito na Equação 16.

$$\Delta\mu_W^H = \mu_W^{MT} - \mu_W = RT \sum v_m \ln \left(1 + \sum_j C_{mj} f_j \right) \quad (16)$$

onde $\mu_W^{MT} - \mu_W$ é a diferença no potencial químico entre a estrutura de hidrato vazia e a estrutura de gás-hidrato cheia, f_j é a fugacidade de qualquer componente

hidratante j , v_m é o número de cavidades de tipo m por molécula de água, e C_{mj} é a constante de Langmuir para o soluto j na cavidade do tipo m . A constante de Langmuir C_{mj} , descreve a interação do gás hidratante com cada tipo de cavidade, é expressa pela Equação 17.

$$C_{mj} = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} \exp\{-W(r)/kT\} 4\pi r^2 dr \quad (17)$$

onde $W(r)$ é o potencial da célula esfericamente simétrica na cavidade de raio α_m com r medido a partir do centro.

Quando trataram do problema do teor de água do gás metano em equilíbrio com hidratos, Sloan et al. (1976) relacionaram a fugacidade da água na estrutura cheia, f_w , à fugacidade da água na estrutura vazia, f_w^{MT} e o diferencial de potencial químico pela Equação 18.

$$f_w = f_w^{MT} \exp(\mu_w - \mu_w^{MT})/RT \quad (18)$$

Sloan et al. (1976) evidenciaram um processo pelo qual a estrutura de hidrato metaestável não preenchida é inicialmente formada a P_w^{MT} , a pressão de vapor d'água na estrutura vazia. Esta estrutura foi então submetida a um aumento da pressão para a pressão de hidrato estável, P . A fugacidade da água na estrutura vazia, f_w^{MT} , foi então expressa em termos de P_w^{MT} , uma correção do tipo *Poynting* para passar de P_w^{MT} , para P e um coeficiente de fugacidade para o vapor d'água sobre a estrutura de hidrato a P_w^{MT} . A fugacidade da água na estrutura cheia assim obtida da Equação 18 foi então equiparada à fugacidade da água na fase gasosa, calculada a partir da Equação 19.

$$f_w^g = y_w \phi_w^g P \quad (19)$$

O coeficiente de fugacidade da água em fase gasosa ϕ_w^g foi obtido a partir de uma relação virial e, portanto, foi possível determinar a concentração da fase de gás em equilíbrio, y_w . O método de cálculo de Sloan et al. (1976) foi limitado a estimar o teor de água da fase gasosa de hidratos de Estrutura I, onde o metano era o único componente hidratante. O uso da relação virial para ϕ_w^g foi inadequado na medida em que exigia um conhecimento ou determinação de pelo menos três coeficientes

de interação B_{wM} , C_{wwM} e C_{wMM} mesmo para o sistema de metano puro. Nenhuma informação é dada sobre como os cálculos podem ser estendidos para outros componentes ou misturas (SLOAN et al., 1976).

Já o método de cálculo proposto por Ng e Robinson (1980), é aplicável à fase gasosa em equilíbrio com os hidratos de Estrutura I e Estrutura II para componentes puros e para misturas. O método utiliza uma equação de estado com parâmetros que já são conhecidos para calcular o coeficiente de fugacidade da fase gasosa e elimina a necessidade de especulação sobre o processo físico pelo qual a estrutura de rede vazia instável se forma a determinada pressão e então sofre uma mudança para a pressão hidratante.

De acordo com Aspen Technology (2014), para cenários que resultam na ausência de uma fase aquosa livre após um *flash* de equilíbrio (em outras palavras, somente vapor, líquido, líquido-vapor, líquido-líquido e vapor-líquido, onde líquido se refere a um líquido de hidrocarboneto), o modelo bifásico é usado para predições de hidratos de Estruturas I e II. O modelo bifásico é baseado no trabalho de Ng e Robinson. A fugacidade da água, em função da pressão e da temperatura na estrutura vazia (MT), é determinada pela redução de dados. Gráficos de $\ln f_{w,0}$ versus $1/T$ e de $(d \ln f_w)/(dP)$ versus T mostram relação linear. A fugacidade da água em estrutura vazia a qualquer pressão é representada pela Equação 20.

$$\ln f_w^{MT} = \ln f_{w,0}^{MT} + \left(\frac{d \ln f_w^{MT}}{dP} \right)_T P \quad (20)$$

onde, f_w^{MT} é a fugacidade da estrutura vazia a qualquer pressão, $f_{w,0}$ é a fugacidade da água a pressão zero e P a pressão.

Ao combinar a Equação 20 com as relações lineares citadas entre $\ln f_{w,0}$ e $1/T$ e, também entre $(d \ln f_w)/(dP)$ e T , obtém-se a fugacidade da água sobre a rede de hidrato vazio em função da temperatura e da pressão. As relações dependem da estrutura de hidrato, mas são independentes da composição da mistura examinada. Para os hidratos da Estrutura I, as relações de fugacidade são representadas na Equação 21 e Equação 22.

$$\ln f_{w,0}^{MT} = 14,269 - \frac{5393}{T} \quad (21)$$

$$\left(\frac{d \ln f_w^{MT}}{dP}\right)_T = 0,00036T - 0,1025 \quad (22)$$

onde T é a temperatura em kelvin (K).

Já para os hidratos de Estrutura II, as relações de fugacidade encontradas são descritas na Equação 23 e Equação 24.

$$\ln f_{w,0}^{MT} = 18,062 - \frac{6512}{T} \quad (23)$$

$$\left(\frac{d \ln f_w^{MT}}{dP}\right)_T = 0,0001109T - 0,03192 \quad (24)$$

5 ABORDAGEM NUMÉRICA

Devido à dificuldade na obtenção de soluções analíticas do conjunto de equações para condições representativas, a abordagem numérica é uma forma ágil, confiável e bastante completa de estudar cenários para guiar processos decisórios. A solução obtida mediante esta abordagem permite prever os limites de operação das linhas submarinas de produção e transporte. Dentre os benefícios da técnica numérica destacam-se menor custo e maior agilidade se comparado a experimentos em laboratório; variação flexível dos parâmetros operacionais; projeto e planejamento de equipamentos de maneira otimizada; e estudos de situações de risco cuja reprodução em ambiente operacional seria inviável. (QUINTELLA, 2012)

5.1 SIMULADOR NUMÉRICO - ASPEN HYSYS

A ferramenta utilizada para as simulações realizadas neste trabalho foi o *software* comercial Aspen HYSYS. Utilizado na indústria de petróleo e gás, refino e engenharia de processos.

O Aspen HYSYS, segundo Janošovský et al. (2017), é um *software* de engenharia eficaz para modelagem dinâmica e estacionária, projetado para processos contínuos que consistem de múltiplas unidades de processo, especialmente na indústria de petróleo e gás. A informação necessária para a descrição das propriedades físico-químicas de componentes individuais e suas misturas está contida nos módulos da biblioteca do Aspen HYSYS. É possível a obtenção da solução de modelos matemáticos complexos ao fornecer uma estimativa precisa de todos os parâmetros do modelo. A licença do simulador encontra-se instalada no Laboratório de Simulação Numérica da Engenharia de Petróleo / Detec.

5.2 O PROBLEMA PROPOSTO NA SIMBOLOGIA HYSYS

No caso proposto, será verificado se ocorre a formação de hidratos na corrente de gás transportado da Unidade de Produção até a Unidade de Tratamento. Tal verificação será realizada utilizando-se o modelo matemático proposto por Ng e Robinson (1976) implementado no módulo "*Hidrate Formation*" do simulador HYSYS.

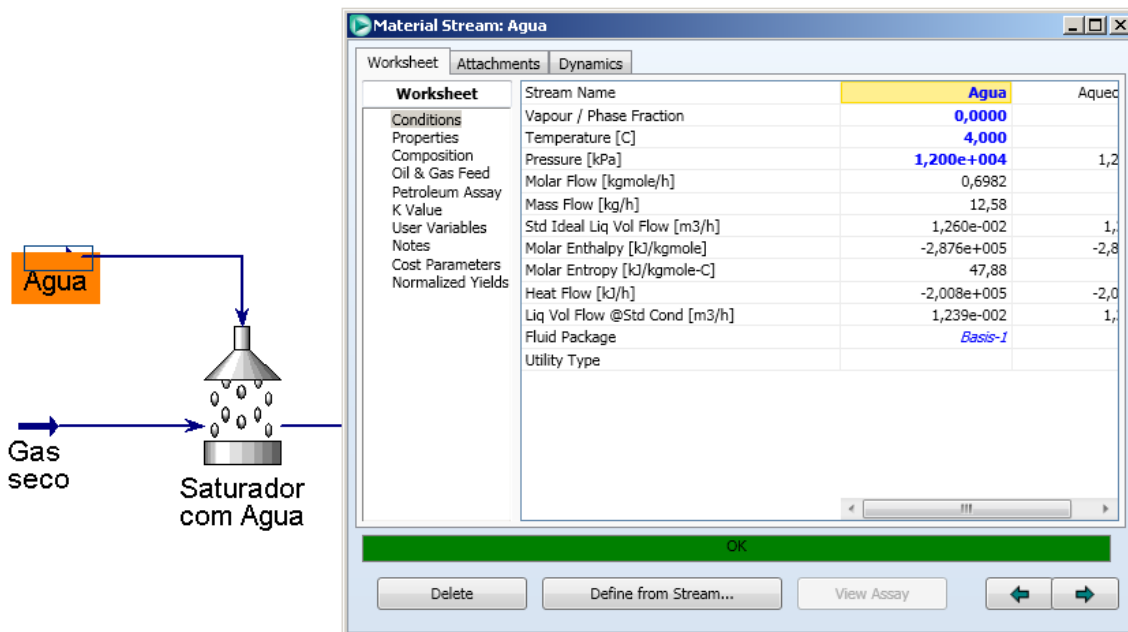
Os cenários trabalhados durante as simulações têm como objetivo a análise da utilização de inibidores termodinâmicos de hidratos em linhas dutoviárias de gás natural. Os inibidores termodinâmicos são tipicamente solventes como metanol ou etileno glicol, que são adicionados em quantidades proporcionais a água produzida para evitar que ocorra a formação de hidratos.

Inicialmente, para simular as condições do gás produzido no reservatório, prepara-se duas correntes separadamente, uma de água, e uma de gás seco. Isto é realizado porque a cromatografia fornece a composição do gás em base seca, e sabe-se que devido às características da formação, o gás é produzido saturado em água.

Considerando um ambiente com a temperatura de 4°C e pressão de 12.000 kPa, típico de ambientes marítimos a nível de leito marinho, para se obter a quantidade de água presente no gás natural, é utilizada a ferramenta *Saturate with water* do software, que realiza o cálculo da quantidade de água necessária para saturar o gás seco nessas condições em que se encontra o gás natural.

Com este módulo determinou-se que a vazão molar de água necessária para saturar a corrente de gás é de 0,6982 kgmole/h, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Condições da corrente de água para saturar a corrente de gás seco. Imagens da tela do simulador

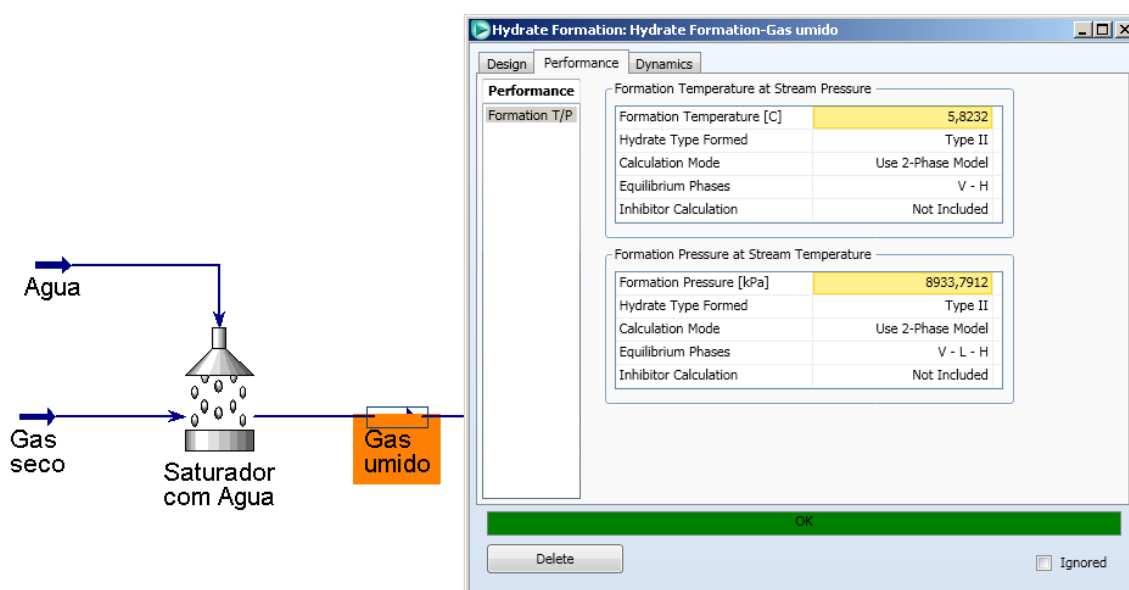


Fonte: Autora.

Após a saturação com água, tem-se a corrente de gás úmido. Esta corrente é uma boa representação do gás que escoa pelos dutos desde os poços produtores até a Unidade de Produção.

Inicialmente é realizada a análise da formação de hidrato na corrente de gás úmido e detectou-se que a temperatura de formação do hidrato é de 5,82°C e a pressão de 8.933,79 kPa. O hidrato formado será do Tipo II, conforme ilustra a Figura 15.

Figura 15 – Temperatura e pressão de formação do hidrato na corrente de gás úmido. Imagens da tela do simulador



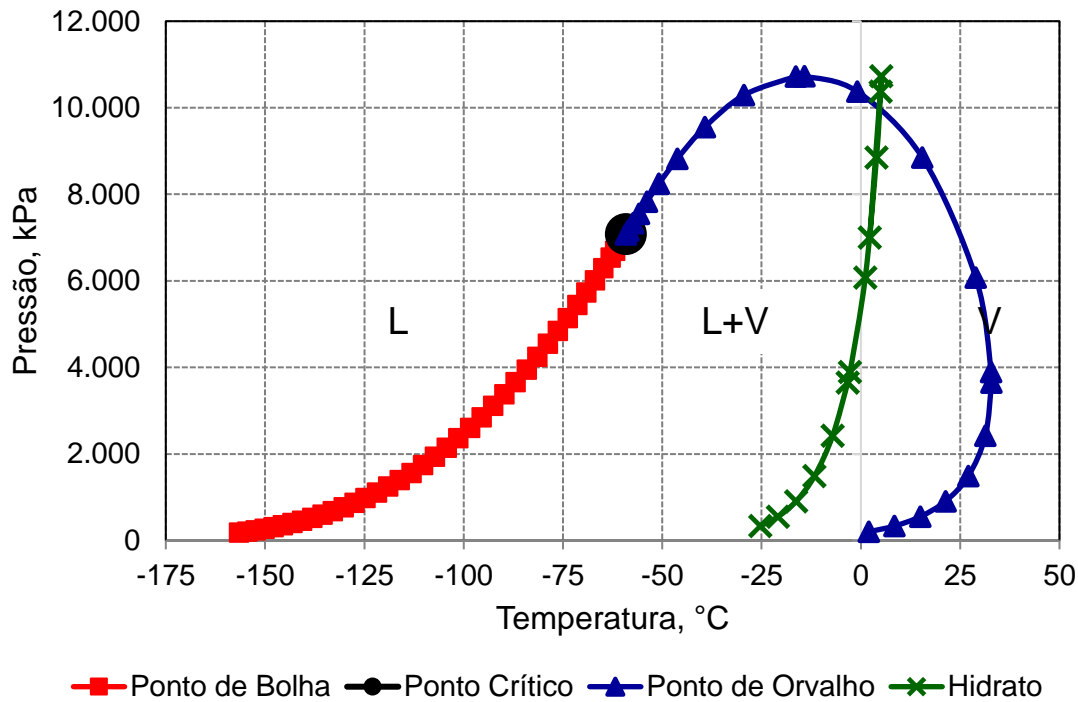
Fonte: Autora.

Como explicado na Seção 2.3, ao analisar o envelope de fases da corrente de gás úmido (Figura 16) obtêm-se a temperatura crítica de $-59,15^{\circ}\text{C}$ e a pressão crítica de 7.075 kPa . Além disso, são obtidas a Cricondenterma¹ de $32,87^{\circ}\text{C}$, e a Cricondenbar² de 10.730 kPa . O envelope de fases representa as curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho, delimitando as regiões onde têm-se apenas líquido (L), líquido mais vapor (L+V) e apenas vapor (V), como ilustra a Figura 16. Também é possível observar, na referida figura, a curva de formação do hidrato, representada pela curva com marcadores em "x", a qual é obtida a partir das equações de Ng e Robinson (1978). Inicia-se no ponto de temperatura $-25,32^{\circ}\text{C}$ e pressão $334,11\text{ kPa}$.

¹ Máxima temperatura em que é possível obter duas fases.

² Máxima pressão em que é possível obter duas fases.

Figura 16 – Envelope de fases da corrente de gás úmido e curva de formação de hidrato



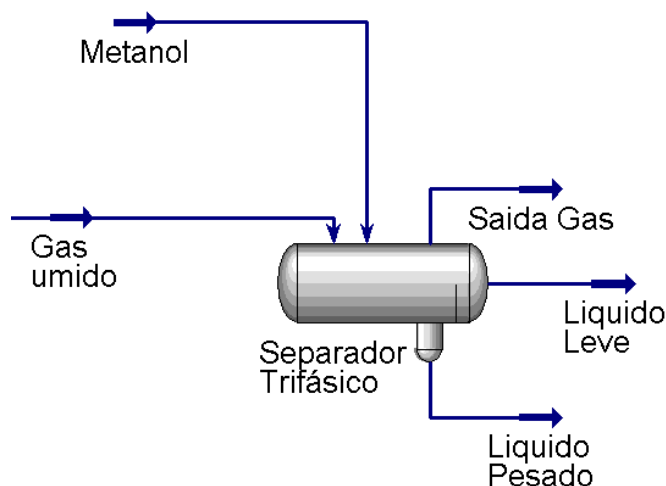
Fonte: Autora.

Como pode se verificar na Figura 15, a temperatura de formação dos hidratos ($5,82^{\circ}\text{C}$) está acima da temperatura do leito marinho (4°C). Isso pode resultar que em algum ponto da linha, a temperatura do gás transportado diminua até 4°C , ultrapassando o $5,82^{\circ}\text{C}$ e originando os hidratos. É necessário, portanto, dimensionar uma temperatura de formação de hidrato adequada às condições encontradas no ambiente marítimo. Afim de evitar impactos para o processamento será adotada a temperatura de -40°C , dadas as especificações da tubulação, conforme descrito por Dew Point Control (2017).

Para que a temperatura de formação de hidrato (neste caso -40°C como valor inicial) se mantenha menor do que a temperatura dos fluidos transportados, são adicionados inibidores à corrente tal que esta condição seja atendida.

O inibidor selecionado para este estudo foi o Metanol. Este produto foi inserido no sistema com o auxílio de um separador trifásico, que entrega as correntes identificadas na Figura 17 como “Saída Gás” (gás úmido com Metanol), “Líquido Leve” e “Líquido Pesado”. Separadores trifásicos, também chamados de extratores de água livre tem a finalidade de separar e eliminar água livre que possa estar presente no processo.

Figura 17 – Ilustração da inserção do “Metanol” no sistema por meio do “Separador Trifásico”, na simbologia HYSYS



Fonte: Autora.

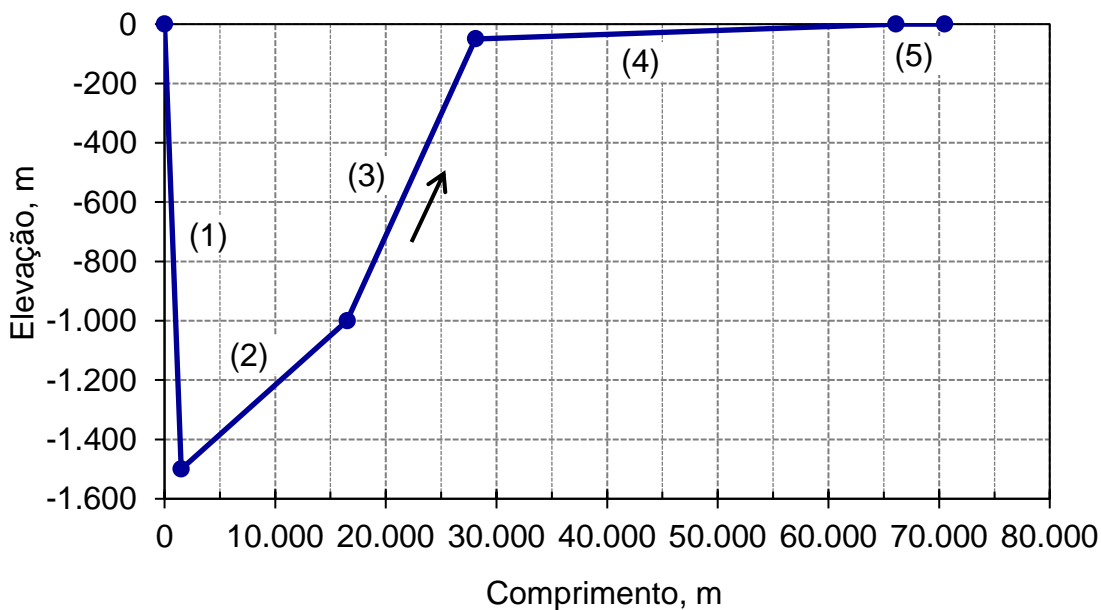
Para saber qual a vazão de Metanol necessária para reduzir a temperatura de formação de hidrato para o padrão normalmente adotado na indústria, segundo Dew Point Control (2017) é de -40°C , pode-se utilizar o método de tentativa e erro ou utilizar a ferramenta lógica *Adjust* do HYSYS. Esta ferramenta permite ajustar a vazão de metanol até que a temperatura de formação de hidrato na corrente Saída Gás seja o valor desejado. Com esse procedimento, foi encontrada a vazão molar aproximada de Metanol necessária para alcançar o valor alvo de -40°C como sendo 13,62 kgmole/h.

Com o gás nestas condições, é iniciada a simulação de transporte de gás na tubulação de 70,5 km de comprimento e 12 pol de diâmetro detalhada na Figura 9, da Unidade de Produção para a Unidade de Tratamento. A Tabela 2 apresenta os dados desta tubulação, e a geometria é ilustrada na Figura 18. Os segmentos da tubulação são divididos em pequenos elementos de 50 m cada um. Esta representa a discretização do domínio para realizar, de maneira sequencial, os cálculos das mudanças de temperatura e pressão do fluido pela tubulação. Entre cada segmento existe uma junção com o mesmo diâmetro e coeficiente de transferência de calor da tubulação, descritos no Capítulo 3.

Tabela 2 – Detalhamento da tubulação cujo perfil é mostrado na Figura 18

Segmento	Tamanho, m	Elevação, m	Número de elementos	Temperatura ambiente, °C
1	1.500	-1.500	30	20
2	15.000	500	300	4
3	11.600	950	232	4
4	38.000	50	760	10
5	4.400	0	88	20

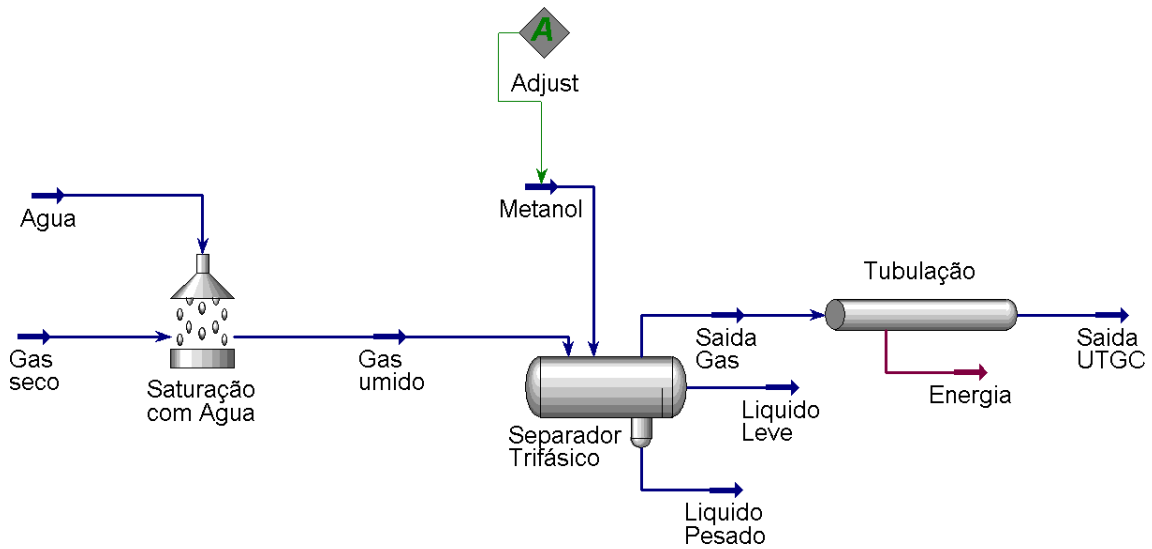
Figura 18 – Perfil da tubulação destacando os cinco trechos que a compõem. A seta indica o sentido do escoamento



Fonte: Autora.

Como ilustrado na Figura 19, a tubulação de interesse possui como entrada a corrente **Saída Gás**, proveniente do **Separador Trifásico**, e como saída a corrente **Saída UTGC**. A Tabela 3 resume as condições, modelos e equipamentos selecionados no sistema.

Figura 19 – Ilustração do conjunto completo da simulação na simbologia HYSYS, que envolve as Figuras 14, 15 e 17



Fonte: Autora

Tabela 3 – Resumo de condições iniciais da simulação

Variável	Valor
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson
Temperatura inicial	20°C
Temperatura no leito marinho	4°C
Pressão inicial	12.000 kPa
Vazão inicial	3.000.000 m ³ /d
Coeficiente de transferência de calor	6.5 W/m ² /C
Cricondenterma	32,87°C
Cricondenbar	10.730 kPa
Temperatura de formação do hidrato	5,82°C
Pressão de formação do hidrato	8.933,79 kPa
Temperatura crítica	-59,15°C
Pressão crítica	7.075 kPa
Comprimento total da tubulação	70.500m
Diâmetro interno da tubulação	12"

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas simulações para os três cenários exibidos na Tabela 4. Também são apresentados os resultados obtidos com a utilização de aquecedores no cenário 1 (sem a presença do inibidor metanol).

Os resultados de cada cenário foram obtidos em dois regimes. Inicialmente foi realizada a simulação no regime estacionário, onde foram obtidas as temperaturas e pressões do gás e as temperaturas e pressões de formação do hidrato ao longo da tubulação.

Posteriormente, foi simulado para os mesmos cenários o regime dinâmico, onde foi necessário dividir os segmentos da tubulação para analisar a temperatura do gás e temperatura de formação de hidrato nas correntes de saída de cada segmento ao longo de um intervalo de 60 minutos. O intervalo selecionado de 60 minutos foi escolhido devido à estabilidade dos resultados encontrados após este período.

A análise individual da saída de cada segmento foi necessária, pois o software HYSYS não possui uma ferramenta que permita a análise dinâmica de formação de hidrato ao longo da tubulação. Com isso, a análise dinâmica retrata o mesmo intervalo de tempo para a saída de cada segmento, não sendo possível relacionar diretamente os resultados entre a temperatura de saída de um segmento com a do segmento seguinte, pois não se têm o gradiente dinâmico de temperatura ao longo do segmento e, conseqüentemente, ao longo da tubulação.

Segundo Çengel e Cimbala (2006), o número de Reynolds (Re) para cada caso foi calculado na análise do perfil da tubulação, que identifica este parâmetro para cada segmento da tubulação. A Equação 25 descreve o cálculo do número de Reynolds:

$$Re = \frac{\rho V D}{\mu} \quad (25)$$

Na Equação 25, ρ é a densidade do gás, V é a velocidade média do fluxo, D é o diâmetro da tubulação, e μ é a viscosidade. Foram destacados na Tabela 4, apenas os números de Reynolds do primeiro elemento da tubulação para cada cenário.

Tabela 4 – Cenários considerados nesta Dissertação.

Todas as outras condições (geometria, etc) são mantidas constantes

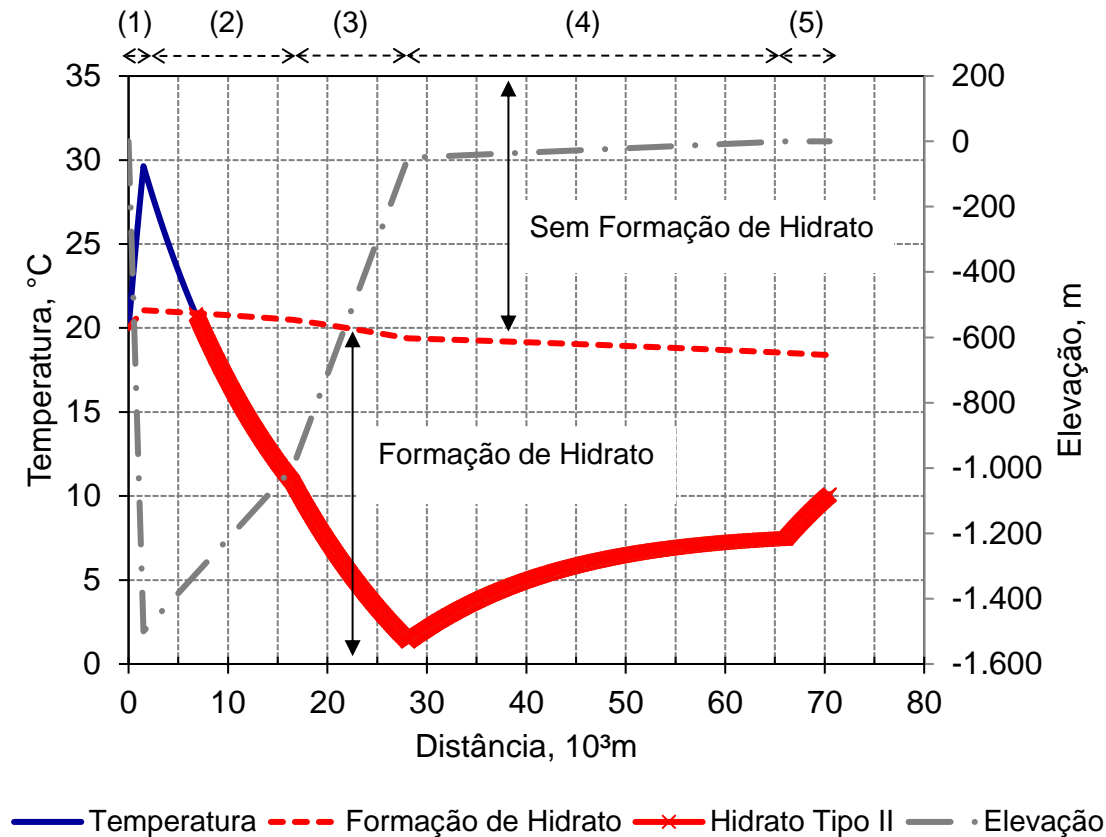
Cenário	Vazão de metanol kgmole/h	<i>Re</i> Segmento 1	<i>Re</i> Segmento 2	<i>Re</i> Segmento 3	<i>Re</i> Segmento 4	<i>Re</i> Segmento 5
1	0	6.897.019	6.435.932	6.443.013	6.898.017	7.489.994
2	5,51	6.893.788	6.430.063	6.433.816	6.891.903	7.501.147
3	13,62	6.888.785	6.421.328	6.420.600	6.881.795	7.511.703

6.1 CENÁRIO 1, METANOL = 0 kgmole/h

No cenário 1, não é inserido Metanol no sistema. O teste nestas condições é realizado para demonstrar a formação do hidrato na tubulação e utilizar esta informação para comparação com as situações que consideram a presença do inibidor.

A Figura 20 ilustra a temperatura do gás úmido ao longo da tubulação, representado pela linha azul contínua. A temperatura no gás aumenta nos primeiros 1500 m até próximo de 30°C, sendo a temperatura ambiente nesse segmento de 20°C. Ao longo do segundo e terceiro segmentos, a temperatura do gás diminui gradativamente até 2°C em 28.000 m, sendo a temperatura ambiente nesses segmentos de 4°C, como pode ser visto na Tabela 2. No quarto e quinto segmentos a temperatura volta a subir até 10°C na saída da tubulação, sendo a temperatura ambiente no quarto segmento de 10°C e no quinto de 20°C. É apresentada também a linha tracejada vermelha, que diminui de 21°C até 18°C ao longo dos 70,5 km do duto de 12 pol. Esta linha separa a região sem formação de hidrato, na parte superior, e a região com formação de hidrato do Tipo II, abaixo desta linha. Comparando estas duas curvas, identifica-se que o aparecimento do hidrato ocorre logo no início da tubulação, em 6.350 m e 20,89 °C, e se sustenta até o final da tubulação.

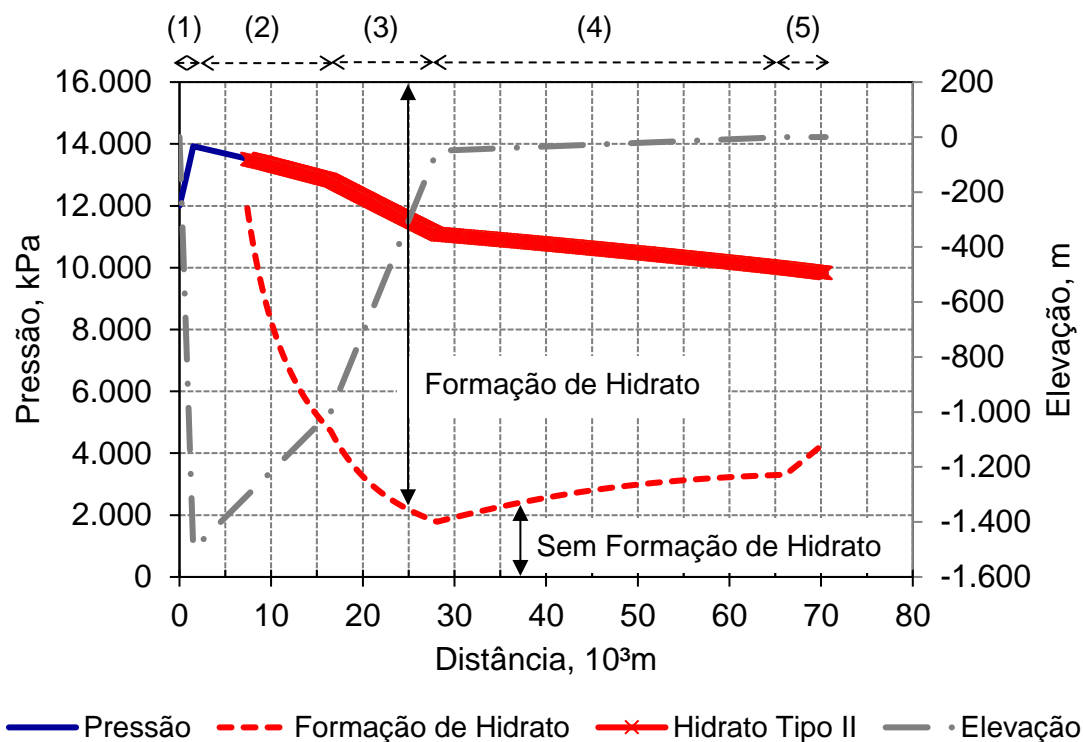
Figura 20 – Perfil de temperatura do gás úmido pela tubulação para o cenário 1



Fonte: Autora.

A Figura 21 ilustra a pressão do gás ao longo da tubulação, representado pela linha azul contínua. A pressão aumenta nos primeiros 1500 m até próximo de 14000 kPa devido ao primeiro segmento se encontrar na maior profundidade enfrentada durante todo o sistema, e diminui gradativamente até 10000 kPa na saída da tubulação, que se encontra na superfície. É apresentada também a linha tracejada vermelha, que diminui de 12000 kPa até 2000 kPa, nos primeiros 28000 m da tubulação, cresce novamente até próximo de 4000 kPa no fim da tubulação. Esta linha identifica a região sem formação de hidrato, abaixo da linha tracejada, e a região com formação de hidrato do Tipo II, acima desta linha. Comparando estas duas curvas, identifica-se que o aparecimento do hidrato ocorre em 6.350 m e próximo dos 12000 kPa, e se sustenta até o final da tubulação. Este comportamento é explicado com o auxílio da Figura 2. Em pressões elevadas, o sistema está na área de formação de hidratos.

Figura 21 – Perfil de pressão do gás úmido pela tubulação para o cenário 1



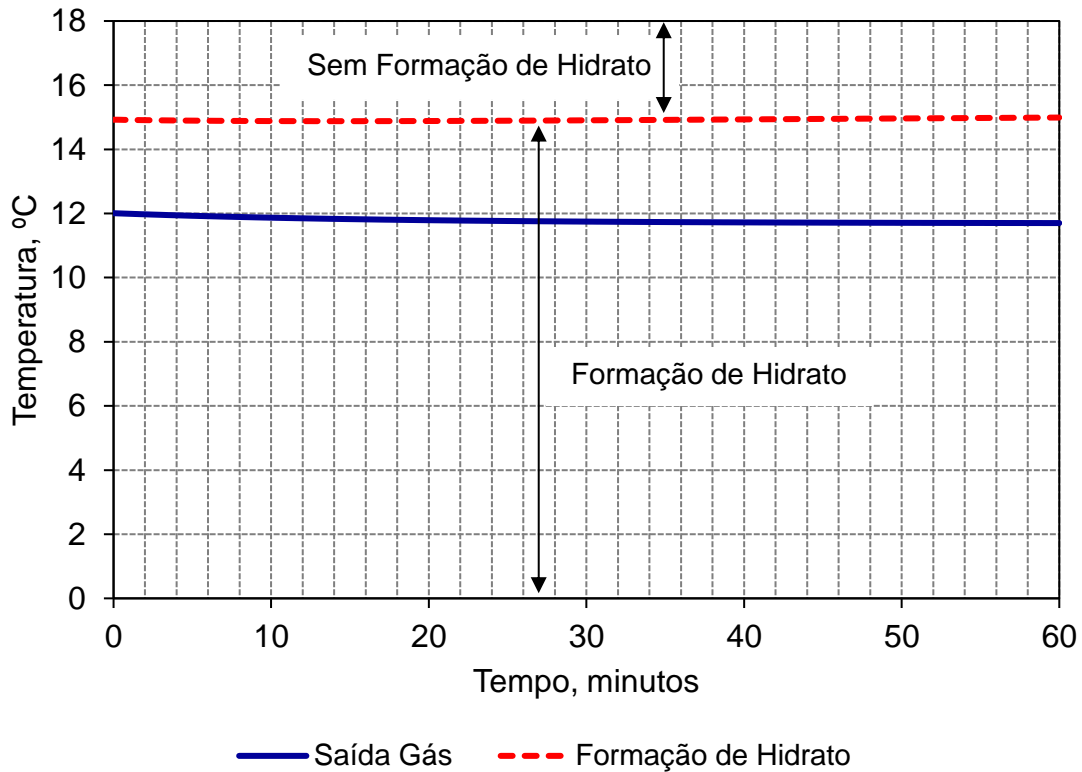
Fonte: Autora.

6.1.1 Análise dinâmica para o cenário 1

A análise dinâmica do cenário 1 foi realizada em quatro dos cinco segmentos da tubulação a partir do local de formação de hidrato de 6.350 m, localizado no segmento 2.

A Figura 22 ilustra as curvas de temperatura na saída do segmento 2 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul contínua corresponde à temperatura do gás que varia pouco abaixo de 12°C, o que pode ser relacionado ao resultado da análise estacionária ilustrada na Figura 20 onde uma temperatura semelhante do gás pode ser observada na saída do segmento 2. A linha vermelha tracejada é a temperatura de formação do hidrato, que para este intervalo é próxima a 15°C. Como o gás se encontra a uma temperatura menor que a crítica, haverá formação de hidratos na posição de saída do segmento 2 de 16.500m (Figura 18) ao longo dos 60 min analisados.

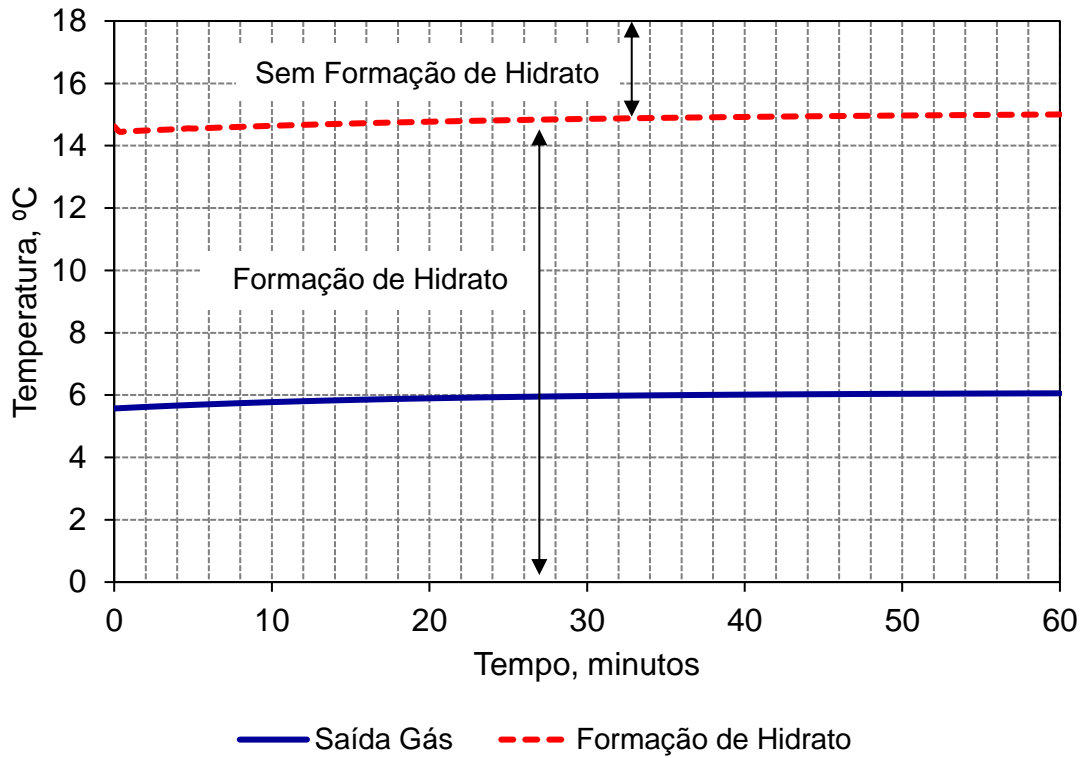
Figura 22 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 2 da tubulação para o cenário 1



Fonte: Autora.

A Figura 23 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 3 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul contínua ilustra a temperatura do gás, que varia próximo a 6°C, e a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que é em torno de 15°C. Para este caso houve a formação de hidrato pois a temperatura do gás no intervalo é menor que a temperatura de formação.

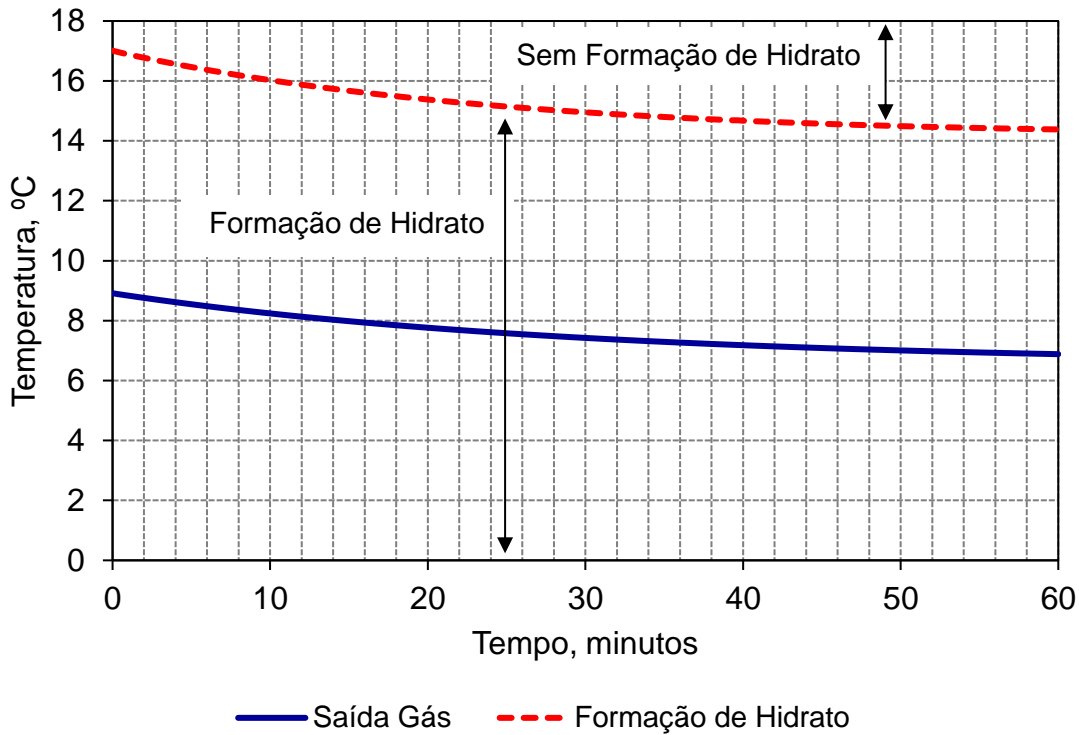
Figura 23 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 3 da tubulação para o cenário 1



Fonte: Autora.

A Figura 24 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 4 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás que diminui de 9°C para 7°C e a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que diminui de 17°C para próximo a 14°C. Assim, como a temperatura do gás é menor que a temperatura de formação, para este segmento houve a formação de hidratos.

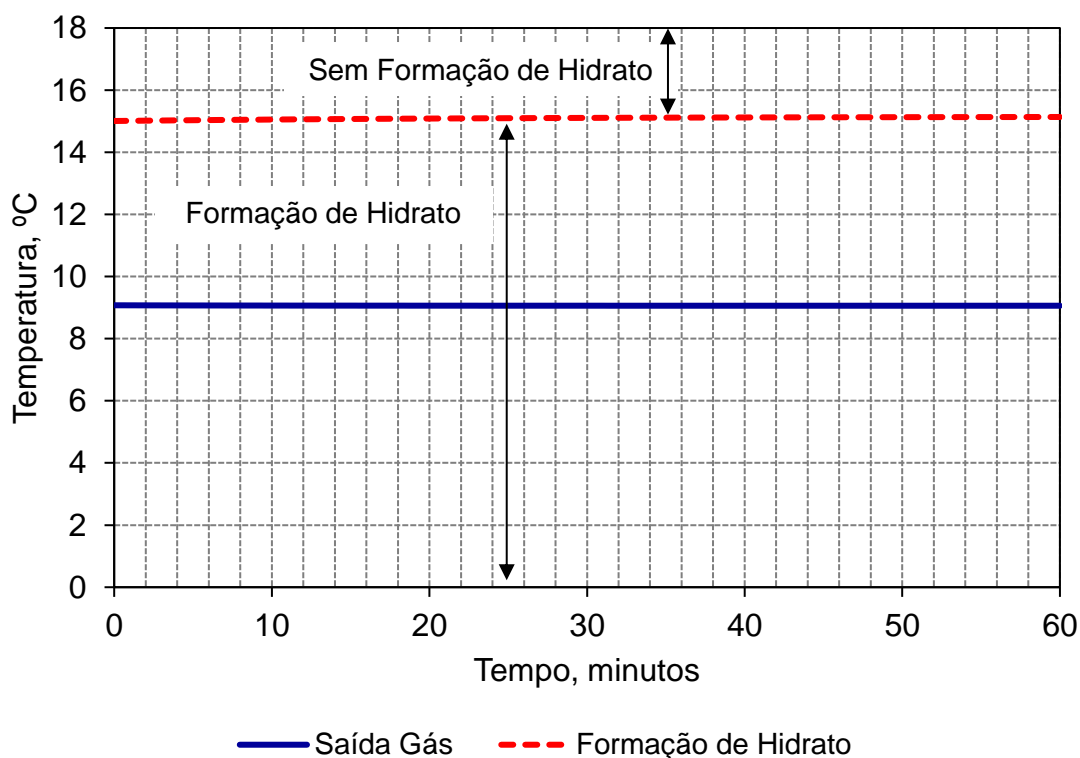
Figura 24 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 4 da tubulação para o cenário 1



Fonte: Autora.

A Figura 25 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 5 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás, que se manteve próxima de 9°C em todo o intervalo e a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que se manteve próxima a 15°C. Assim, para este segmento a temperatura do gás se manteve abaixo da temperatura de formação e por este motivo, também ocorre a formação de hidratos no intervalo.

Figura 25 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 5 da tubulação para o cenário 1



Fonte: Autora.

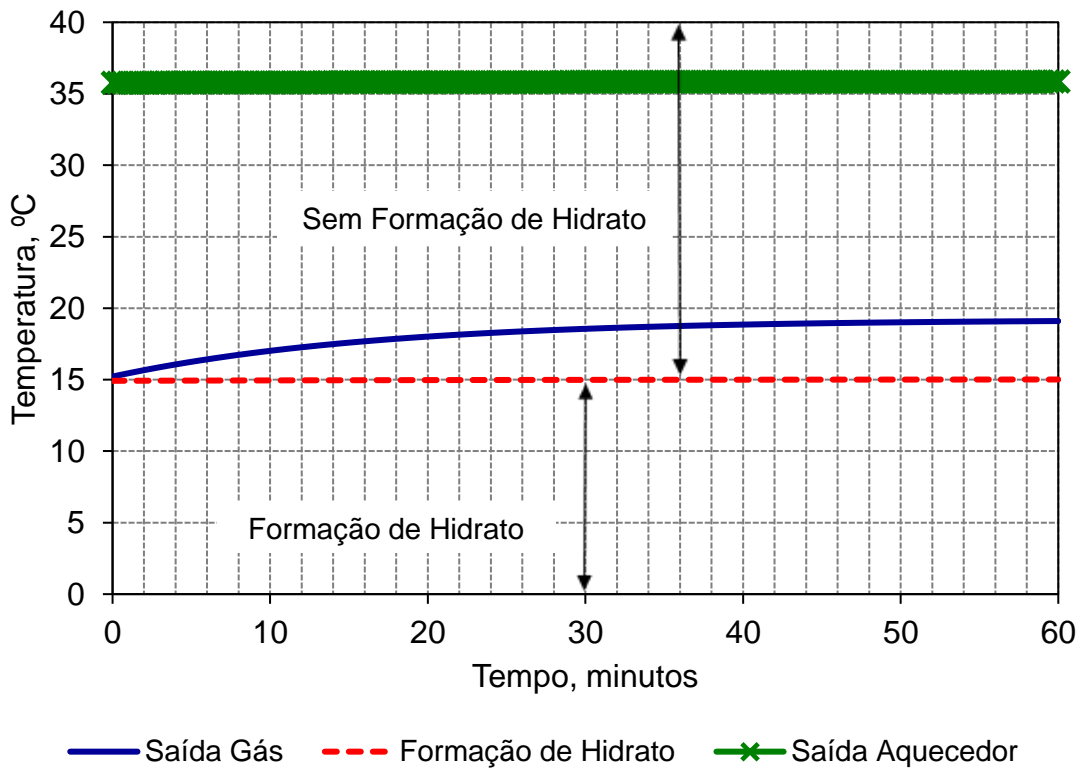
6.1.2 Utilização de aquecedores elétricos

A utilização de aquecedores elétricos como método térmico de inibição de hidrato foi avaliada para o Cenário 1. A seguir serão descritos os resultados obtidos para cada segmento da tubulação. As temperaturas das correntes de saída dos aquecedores (corrente de entrada dos segmentos) foram mensuradas por meio da utilização de uma ferramenta de automação do Aspen HYSYS denominada PID Controller (sigla do inglês Controlador Proporcional Integrado Derivado). Nessa ferramenta, as temperaturas de formação de hidrato nas correntes de saída dos segmentos, acrescidas a uma margem de segurança de 5°C, foram utilizadas como base para o controle das temperaturas resultantes dos aquecedores.

A Figura 26 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 2 da tubulação, num intervalo de 60 minutos, com a utilização de um aquecedor na corrente de entrada do segmento. A linha azul contínua ilustra a temperatura do fluido, a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação

do hidrato e a linha verde com marcador X ilustra a temperatura da corrente de saída do aquecedor (corrente de entrada do segmento). Para não haver a formação de hidrato, a temperatura resultante média do aquecedor foi de 35,8°C e a energia requerida pelo processo de aquecimento foi de 4.229.723,98 kJ/h.

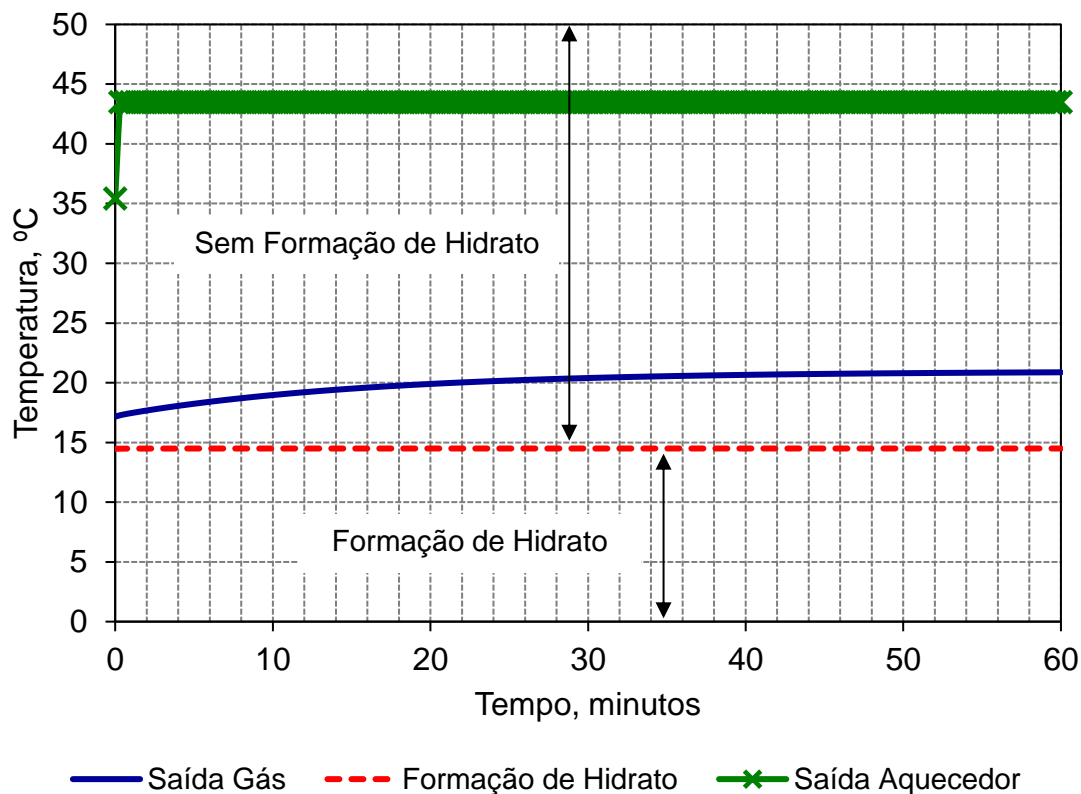
Figura 26 – Temperatura na saída do segmento 2 utilizando um aquecedor elétrico



Fonte: Autora.

A Figura 27 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 3 da tubulação, num intervalo de 60 minutos, com a utilização de um aquecedor na corrente de entrada do segmento. A linha azul contínua ilustra a temperatura do fluido, a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato e a linha verde com marcadores em X ilustra a temperatura da corrente de saída do aquecedor (corrente de entrada do segmento). Para não ocorrer a formação de hidrato, a temperatura resultante média do aquecedor foi de 43,5°C e a energia requerida pelo processo de aquecimento foi de 6.786.094,07 kJ/h. Como a temperatura do gás úmido no segmento 3 decresceu em relação ao segmento 2, a energia requerida pelo processo de aquecimento foi maior no segmento 3.

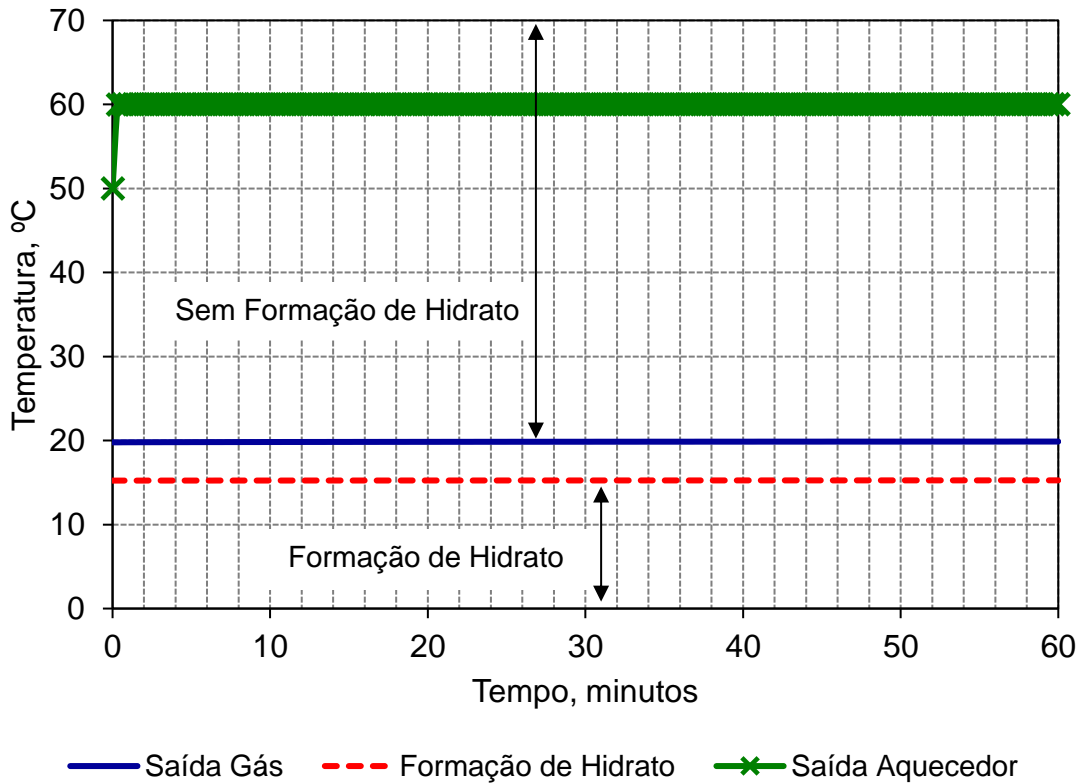
Figura 27 – Temperatura na saída do segmento 3 utilizando um aquecedor elétrico



Fonte: Autora.

A Figura 28 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 4 da tubulação, num intervalo de 60 minutos, com a utilização de um aquecedor na corrente de entrada do segmento. A linha azul contínua ilustra a temperatura do fluido, a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato e a linha verde com maior espessura ilustra a temperatura da corrente de saída do aquecedor (corrente de entrada do segmento). Para não haver a formação de hidratos, a temperatura resultante média do aquecedor foi de 60°C e a energia requerida pelo processo de aquecimento foi de 11.100.836.30 kJ/h. O processo de aquecimento para este segmento, por ser o maior da tubulação (38.000 m), exigiu uma energia maior do que para os outros segmentos.

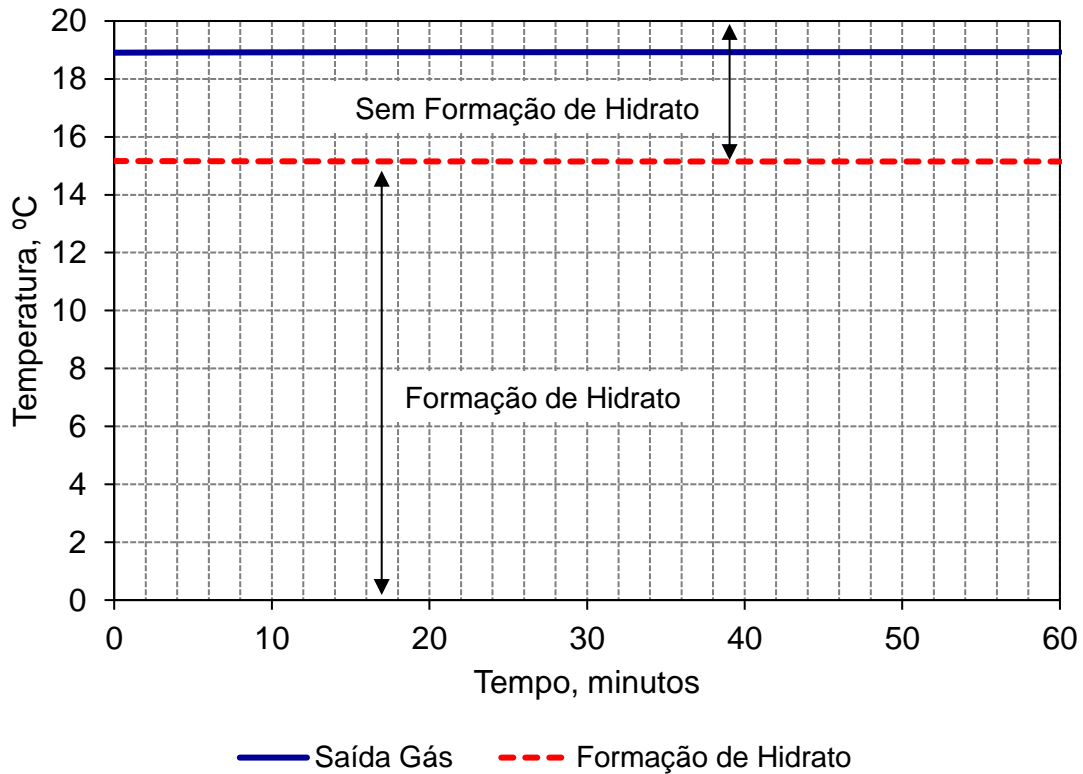
Figura 28 – Temperatura na saída do segmento 4 utilizando um aquecedor elétrico



Fonte: Autora.

A Figura 29 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 5 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. Nota-se que a presença do aquecedor no segmento 4 já foi suficiente para aquecer o gás de maneira que o segmento 5 apresente condições satisfatórias para o transporte do gás, não sendo necessária a presença do aquecedor no início do segmento 5. A linha azul contínua ilustra a temperatura do fluido e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato.

Figura 29 – Temperatura na saída do segmento 5 sem a utilização de aquecedor elétrico neste segmento



Fonte: Autora.

Para o cenário 1, na análise estacionária foi observado que houve a formação de hidrato a partir do segmento 2, o que pode ser comprovado pela análise dinâmica dos segmentos.


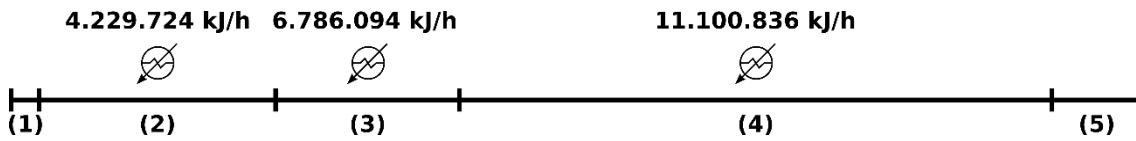
Como não houve formação de hidratos no segmento 1, a partir do segmento 2 foi inserido um aquecedor com a função de transmitir calor ao sistema de forma a incrementar a temperatura do gás e evitar a formação de hidratos, onde observou-se a eficácia do aquecedor na prevenção do hidrato e o respectivo requisito energético para aquecer cada segmento. A Figura 30 ilustra um resumo dos segmentos, com seus respectivos aquecedores e requisitos energéticos. Os segmentos que possuem aquecedores estão representados por meio do símbolo .

Figura 30 – Diagrama da utilização de aquecedores elétricos na tubulação



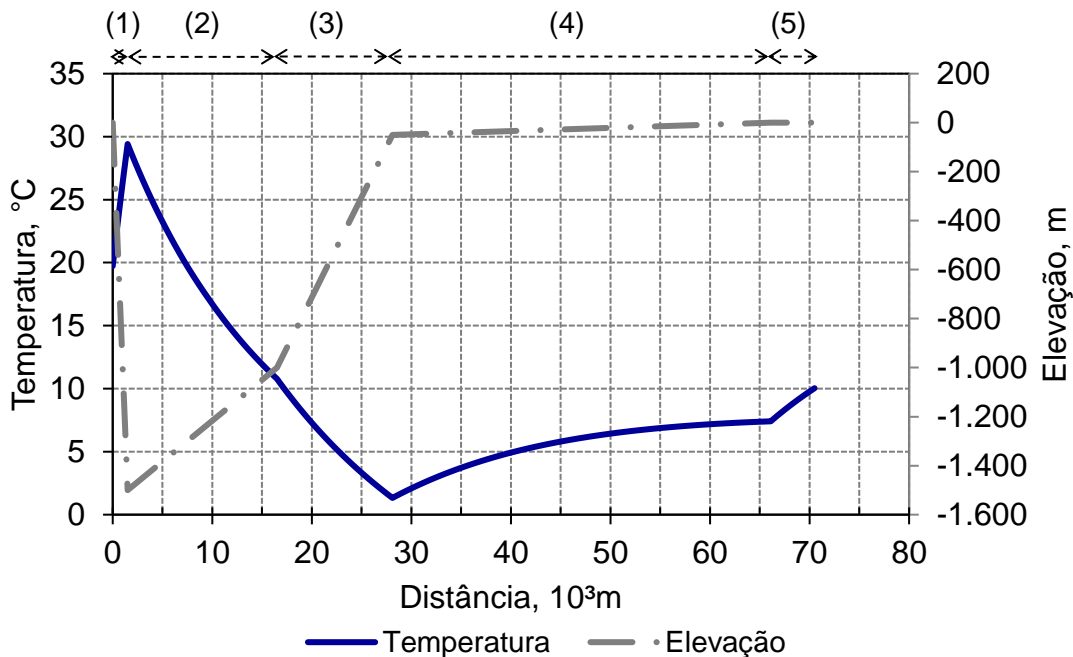
Fonte: Autora.

6.2 CENÁRIO 2, METANOL = 5,51 kgmole/h

No cenário 2, são inseridos no sistema 5,51 kgmole/h de Metanol. A inserção desta vazão molar tem por objetivo reduzir a temperatura de formação do hidrato para 0°C.

A Figura 31 ilustra o perfil da temperatura do gás ao longo da tubulação para o cenário 2. Não foram encontradas temperaturas de formação de hidrato neste cenário, significando que não haverá formação de hidrato ao se inserir 5,51 kgmole/h de Metanol no sistema.

Figura 31 – Perfil de temperatura da mistura gás/metanol pela tubulação para o cenário 2

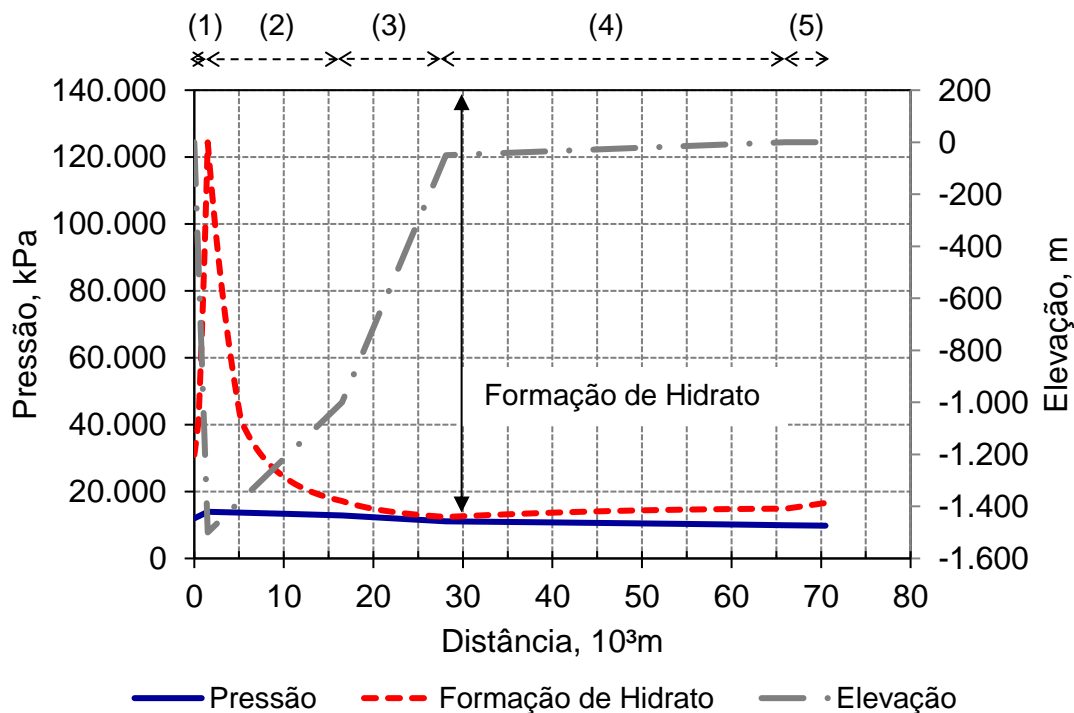


Fonte: Autora

A Figura 32 ilustra o perfil da pressão do gás ao longo da tubulação, na linha azul do gráfico, para o cenário 2. Além disso, também ilustra a pressão de formação do hidrato na tubulação, na linha vermelha tracejada do gráfico. Pode ser observada uma elevação na curva da pressão de formação do hidrato no primeiro segmento da

tubulação, por se tratar de um segmento vertical com variação negativa de elevação de 1500 metros, conforme descrito na Tabela 2.

Figura 32 – Perfil de pressão da mistura gás/metanol pela tubulação para o cenário 2



Fonte: Autora.

Como é possível notar-se nas Figuras 31 e 32, a adição de 5,51 kgmole/h de Metanol no sistema inibe a formação de hidrato. Entretanto, a pressão de formação do hidrato se aproxima muito do limite do perfil de pressão encontrado, o que pode colocar em risco o transporte do gás em caso de mudança das condições ambiente calculadas.

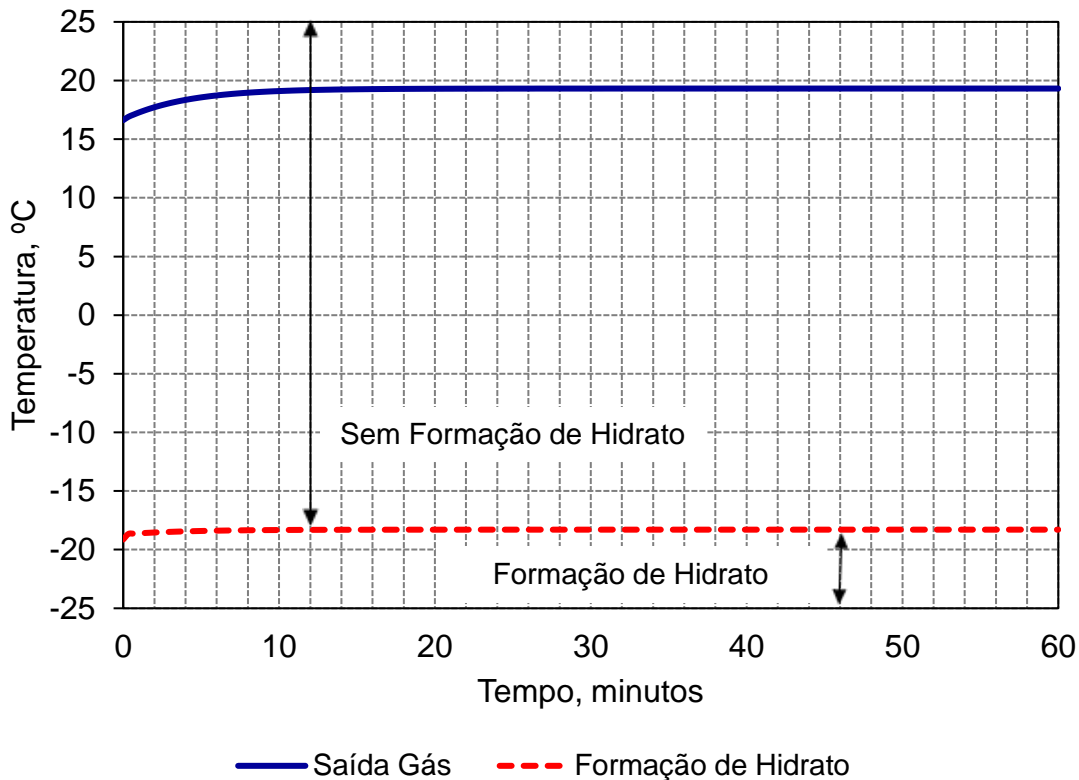
6.2.1 Análise Dinâmica para o Cenário 2

A análise dinâmica do Cenário 2 foi realizada em cada um dos cinco segmentos da tubulação.

A Figura 33 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 1 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás, que teve um pequeno crescimento durante o intervalo, variando de 16°C a 20°C e a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura

de formação do hidrato, que foi em torno de -17°C . Como a temperatura do gás é maior que a temperatura de formação, não houve formação de hidratos nesse segmento durante o intervalo analisado.

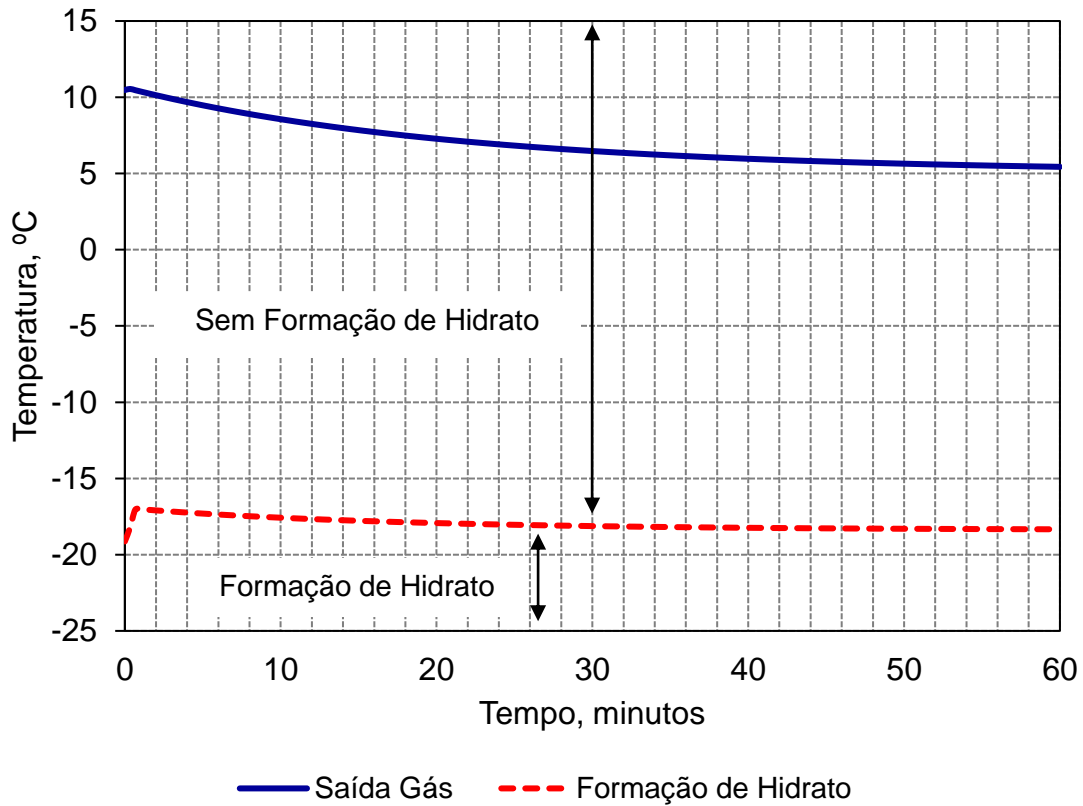
Figura 33 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 1 da tubulação para o cenário 2



Fonte: Autora.

A Figura 34 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 2 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás, que diminuiu ao longo do intervalo de 11°C para 5°C e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que foi próxima de -17°C durante o intervalo. Como a temperatura do gás é maior que a temperatura de formação, não houve formação no segmento 2 para este intervalo.

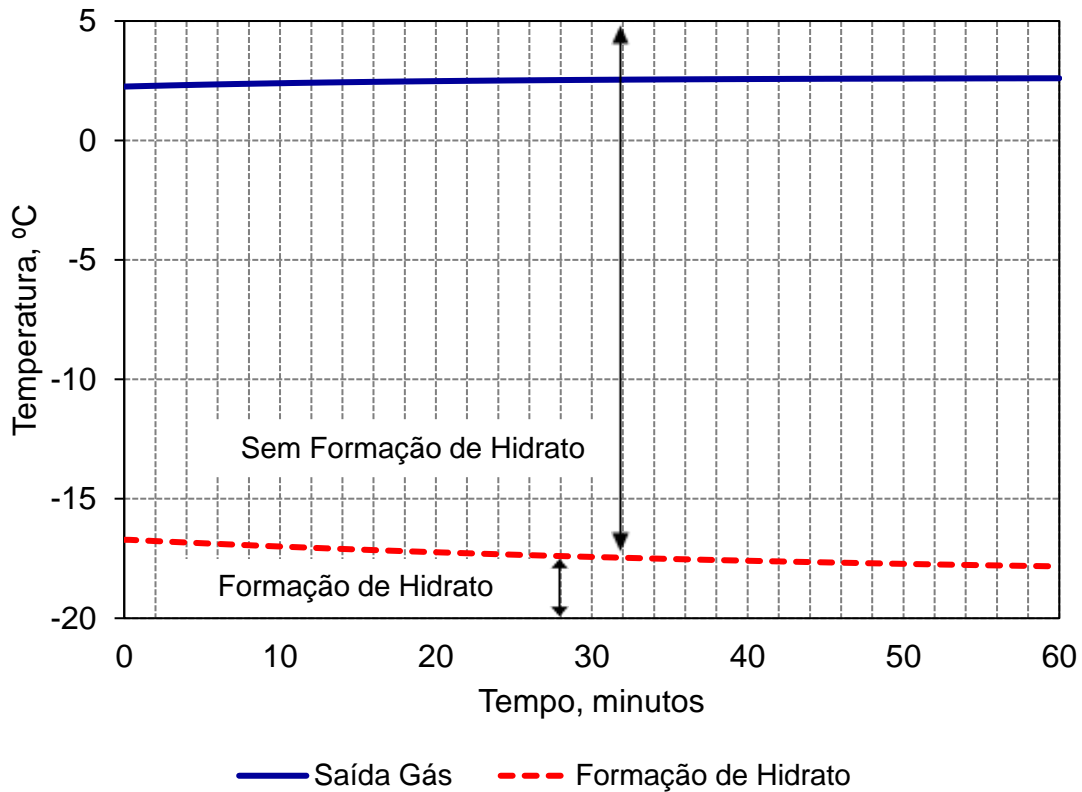
Figura 34 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 2 da tubulação para o cenário 2



Fonte: Autora

A Figura 35 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 3 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás, que foi em torno de 2,5°C e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que diminuiu de -17°C para -18°C. Assim, não haverá formação no segmento 3 para este intervalo analisado, pois a temperatura do gás é maior que a temperatura de formação.

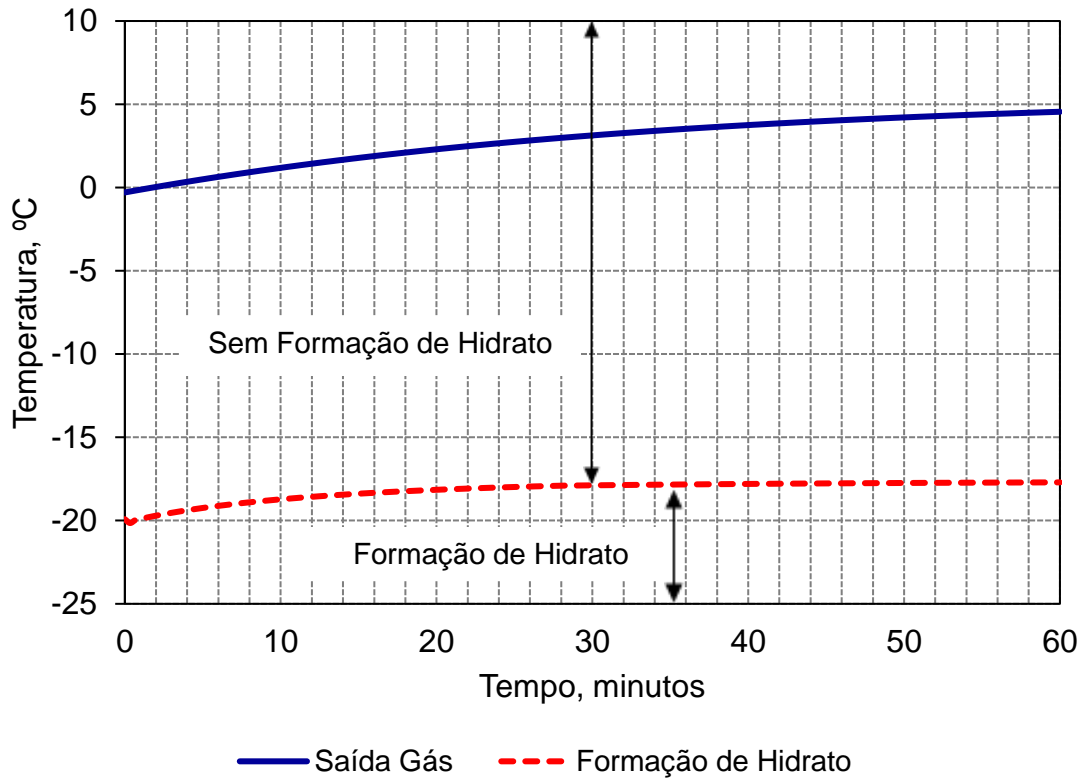
Figura 35 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 3 da tubulação para o cenário 2



Fonte: Autora

A Figura 36 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 4 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás, que foi aumentou de 0°C para 5°C durante o intervalo e a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que aumentou de -20°C para cerca de -17°C. Assim, não haverá formação no segmento 4 para este intervalo de tempo, pois a temperatura do gás é maior que a temperatura de formação.

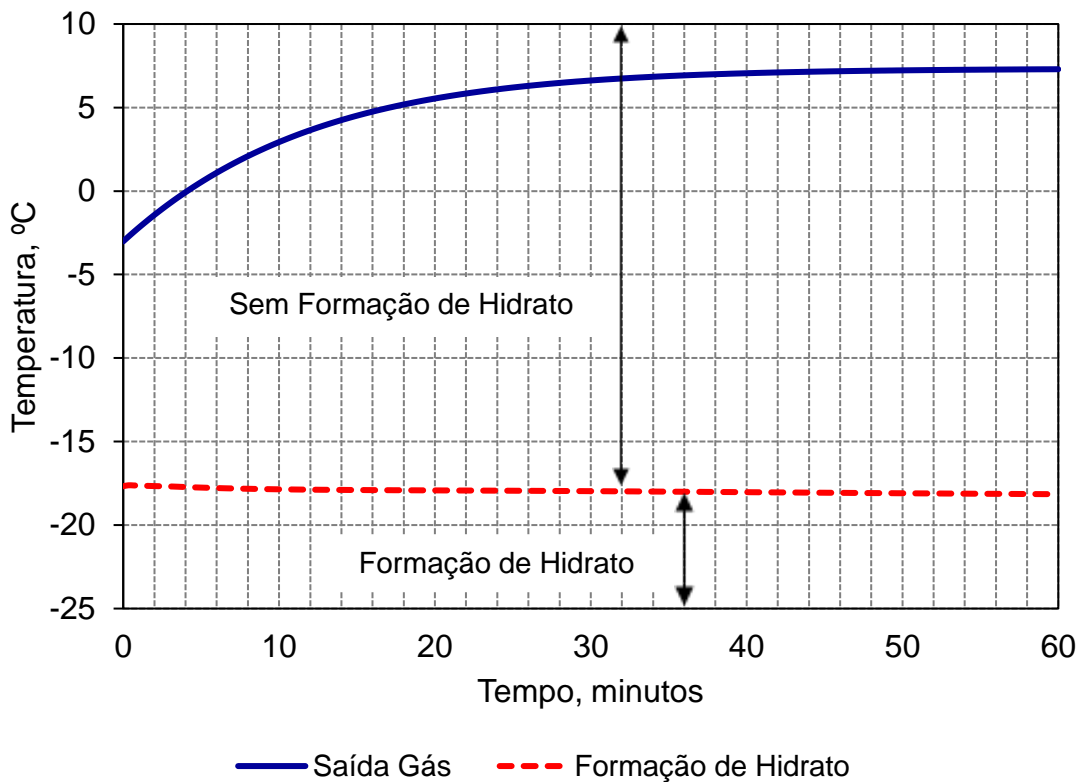
Figura 36 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 4 da tubulação para o cenário 2



Fonte: Autora.

A Figura 37 ilustra as curvas de temperatura do gás na corrente de saída do segmento 5 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do gás, que aumentou de $-2,5^{\circ}$ a $7,5^{\circ}\text{C}$ durante o intervalo analisado e a linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato, que se manteve em torno de -17°C . Dessa forma, não haverá formação no segmento 5 da tubulação para este intervalo de tempo, pois a temperatura do gás é maior que a temperatura de formação.

Figura 37 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 5 da tubulação para o cenário 2



Fonte: Autora.

Com a inserção de 5,51 kgmole/h de metanol

Para o cenário 1, na análise estacionária foi observado que houve a formação de hidrato a partir do segmento 2, o que pode ser comprovado pela análise dinâmica dos segmentos.

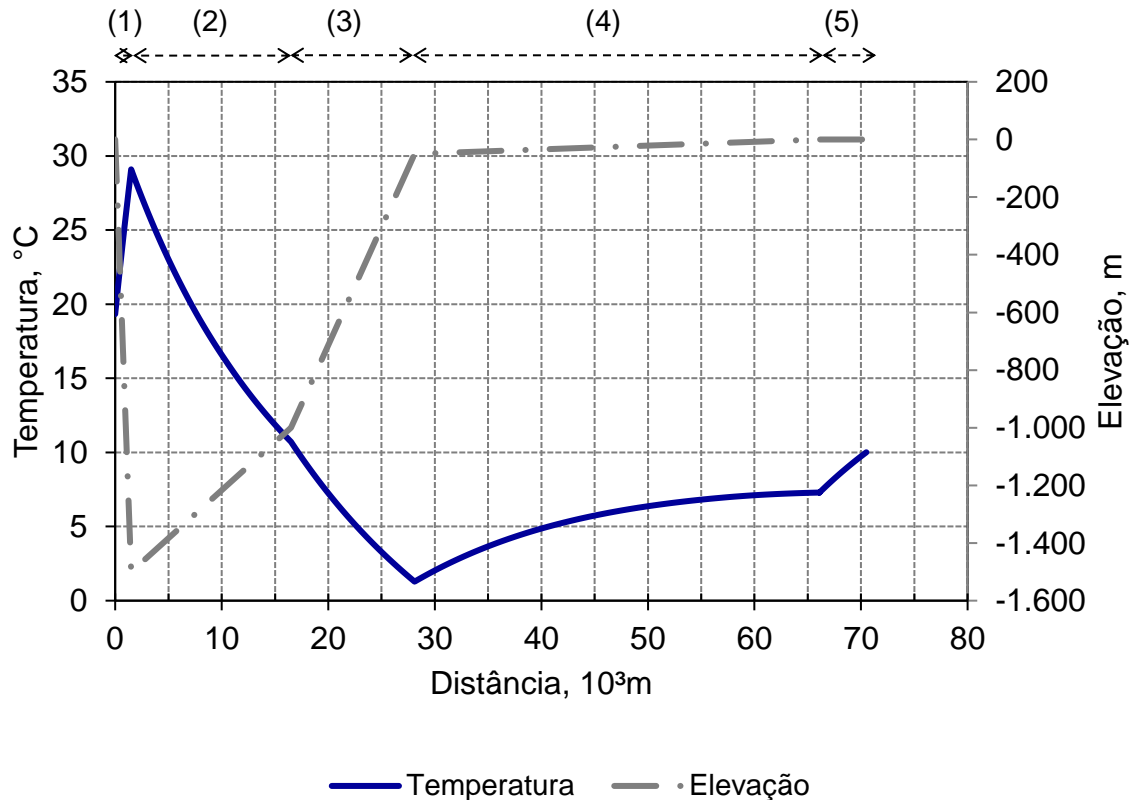
Como não houve formação de hidratos no segmento 1, a partir do segmento 2 foi inserido um aquecedor com a função de transmitir calor ao sistema de forma a incrementar a temperatura do gás e evitar a formação de hidratos, onde observou-se a eficácia do aquecedor na prevenção do hidrato e o respectivo requisito energético para aquecer cada segmento.

6.3 CENÁRIO 3, METANOL = 13,62 kgmole/h

A Figura 38 ilustra o perfil da temperatura do fluido ao longo da tubulação, na linha azul do gráfico. Não foram encontradas temperaturas de formação de hidrato neste

resultado, significando que não haverá formação de hidrato ao se inserir 13,62 kgmole/h de Metanol no sistema

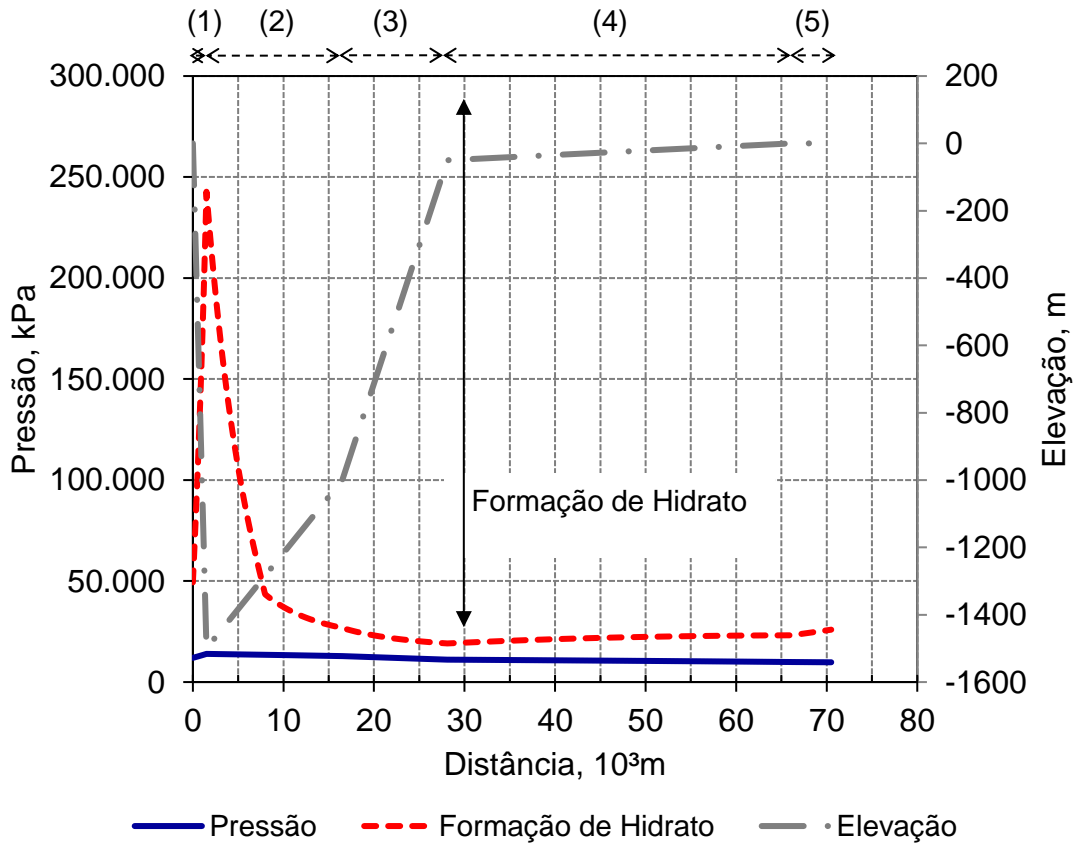
Figura 38 – Variação da temperatura da mistura gás/metanol ao longo da tubulação para o cenário 3.



Fonte: Autora.

A Figura 39 ilustra o perfil da pressão do fluido pela tubulação, na linha azul do gráfico. Além disso, também ilustra a variação de pressão de formação do hidrato pela tubulação, na linha vermelha tracejada do gráfico. Pode ser observada uma elevação na curva da pressão de formação do hidrato no primeiro segmento da tubulação, por se tratar de um segmento vertical com variação negativa de elevação de 1500 metros, conforme descrito na Tabela 2.

Figura 39 – Variação da pressão da mistura gás/metanol ao longo da tubulação para o cenário 3



Fonte: Autora.

Ao longo da tubulação, houve uma perda de pressão do fluido de 1608,21 kPa, resultando numa pressão de chegada de 10391,79 kPa na Unidade de Tratamento.

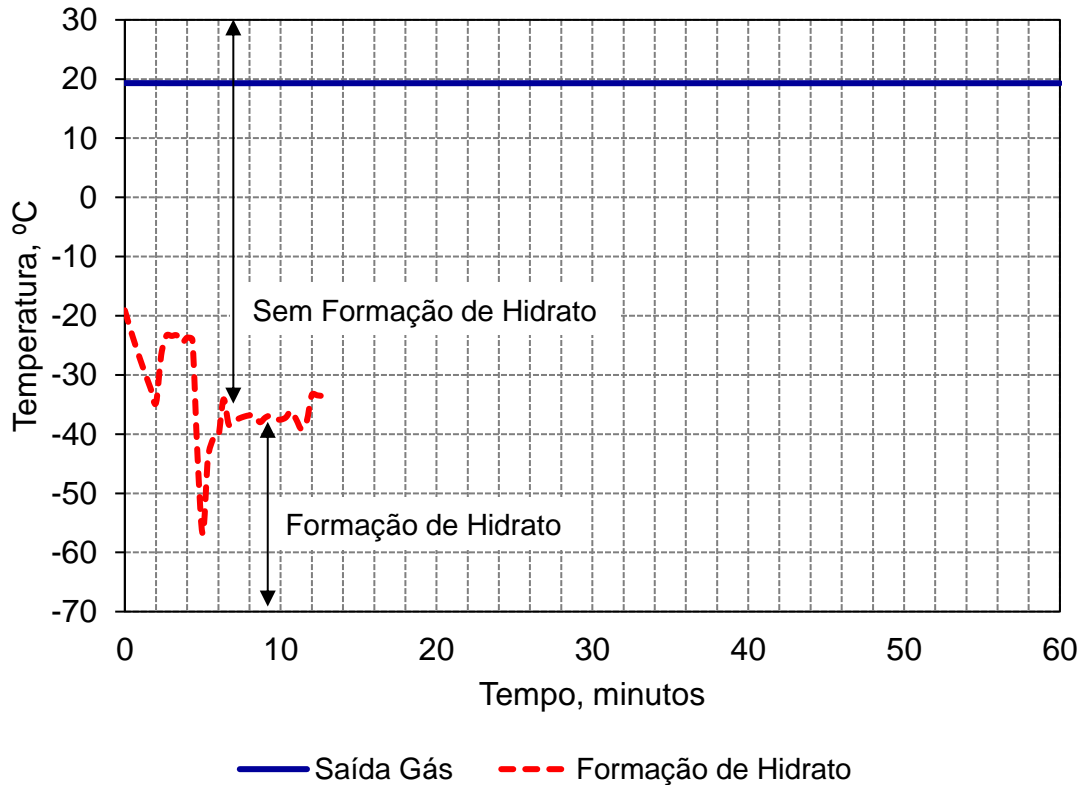
A partir dos perfis de temperatura e pressão do fluido na tubulação, ilustrados nas Figuras 38 e 39, pode-se concluir que a quantidade de Metanol inserida no sistema foi adequada para inibir a formação de hidratos no transporte do gás da Unidade de Produção para a Unidade de Tratamento.

6.3.1 Análise dinâmica para o cenário 3

Nota-se que a temperatura de formação do hidrato demonstra inconsistência para este cenário e, em alguns casos, não foram retornados, como pode-se notar nas figuras a seguir. Isto pode ter ocorrido devido à vazão mais elevada de Metanol neste cenário de 13,62 kgmole/h.

A Figura 40 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 1 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do fluido e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato.

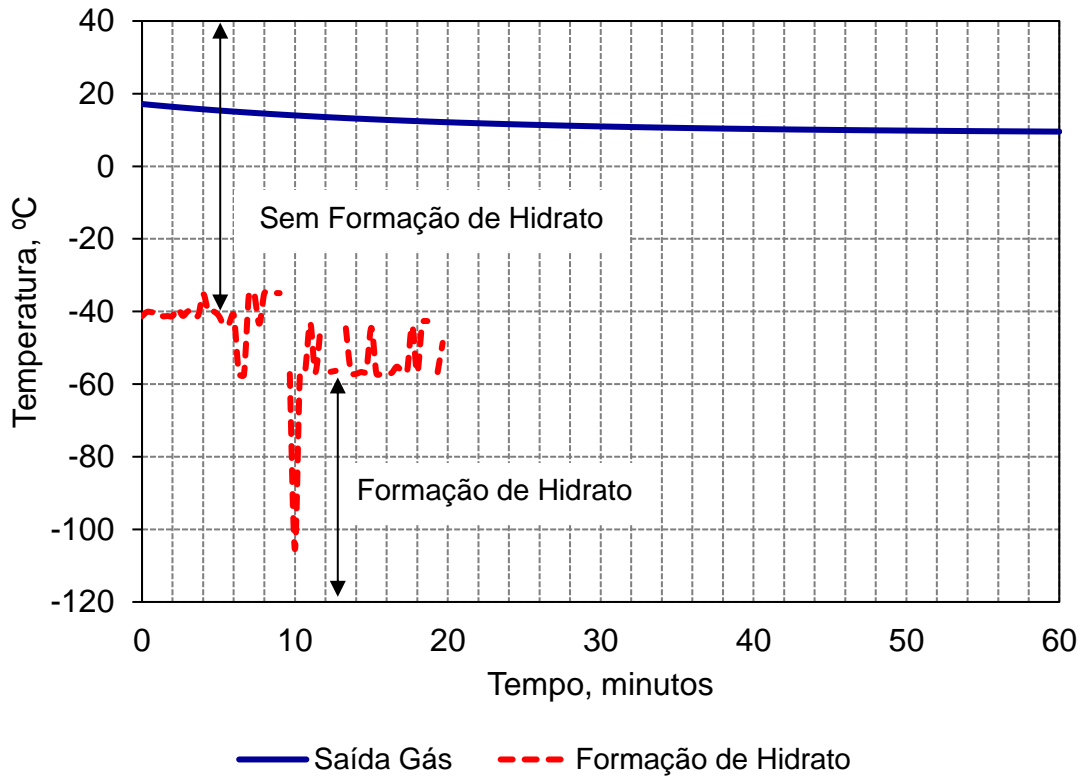
Figura 40 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 1 da tubulação para o cenário 3



Fonte: Autora.

A Figura 41 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 2 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do fluido e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato.

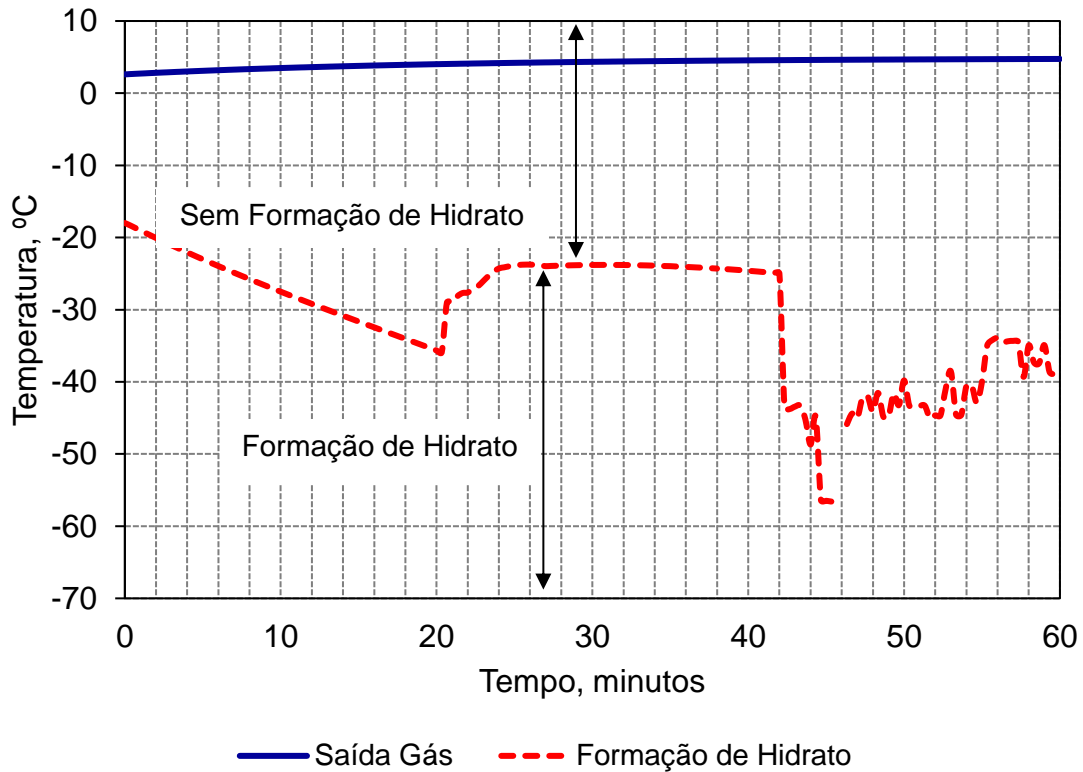
Figura 41 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 2 da tubulação para o cenário 3



Fonte: Autora.

A Figura 42 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 3 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do fluido e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato.

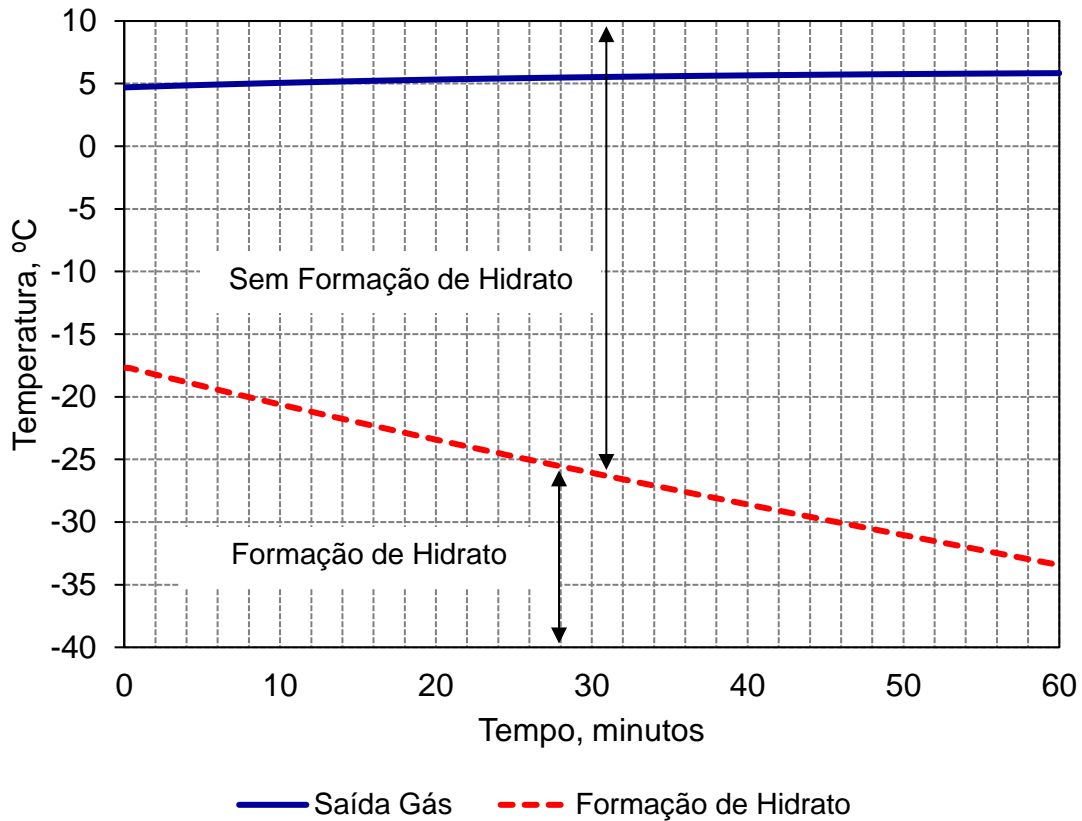
Figura 42 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 3 da tubulação para o cenário 3



Fonte: Autora.

A Figura 43 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 4 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do fluido e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato.

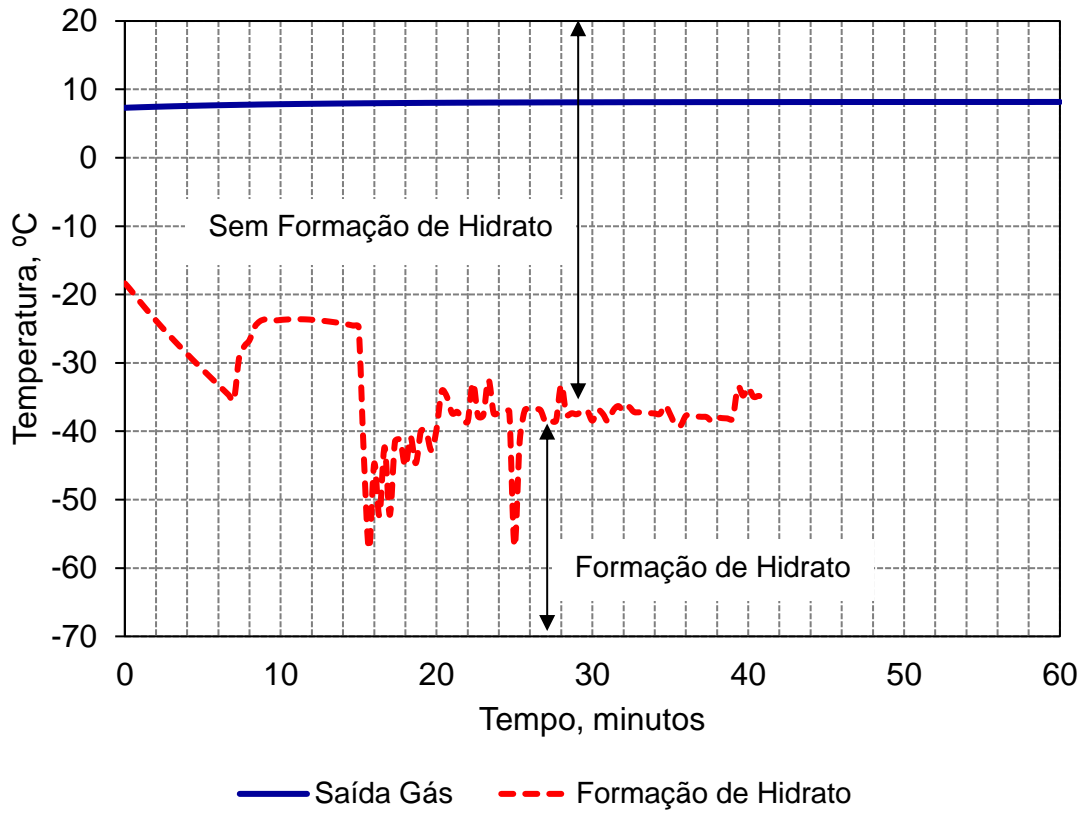
Figura 43 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 4 da tubulação para o cenário 3



Fonte: Autora.

A Figura 44 ilustra as curvas de temperatura do fluido na corrente de saída do segmento 5 da tubulação, num intervalo de 60 minutos. A linha azul do gráfico ilustra a variação da temperatura do fluido e linha vermelha tracejada ilustra a temperatura de formação do hidrato.

Figura 44 – Análise dinâmica da temperatura da corrente de saída do segmento 5 da tubulação para o cenário 3

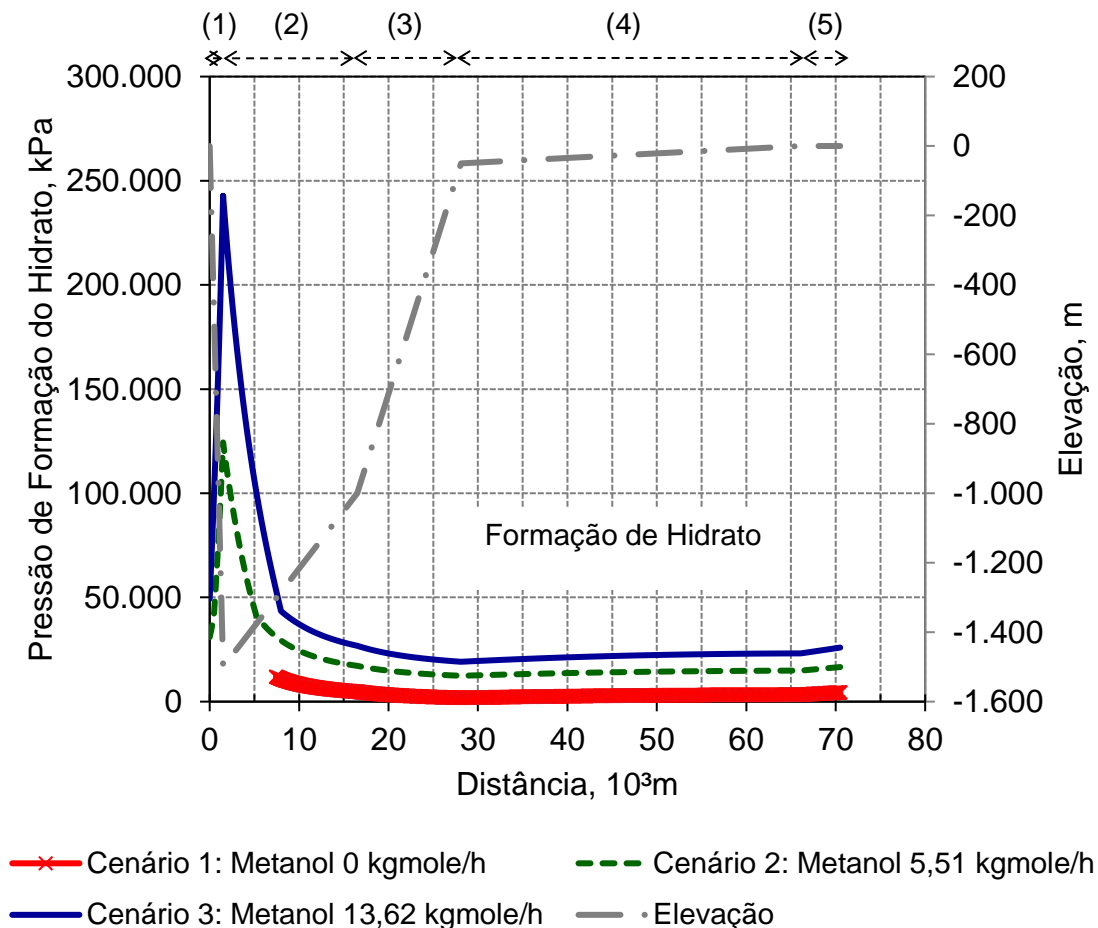


Fonte: Autora.

6.4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

A Figura 45 ilustra o comparativo entre as pressões de formação de hidrato para os três cenários estudados.

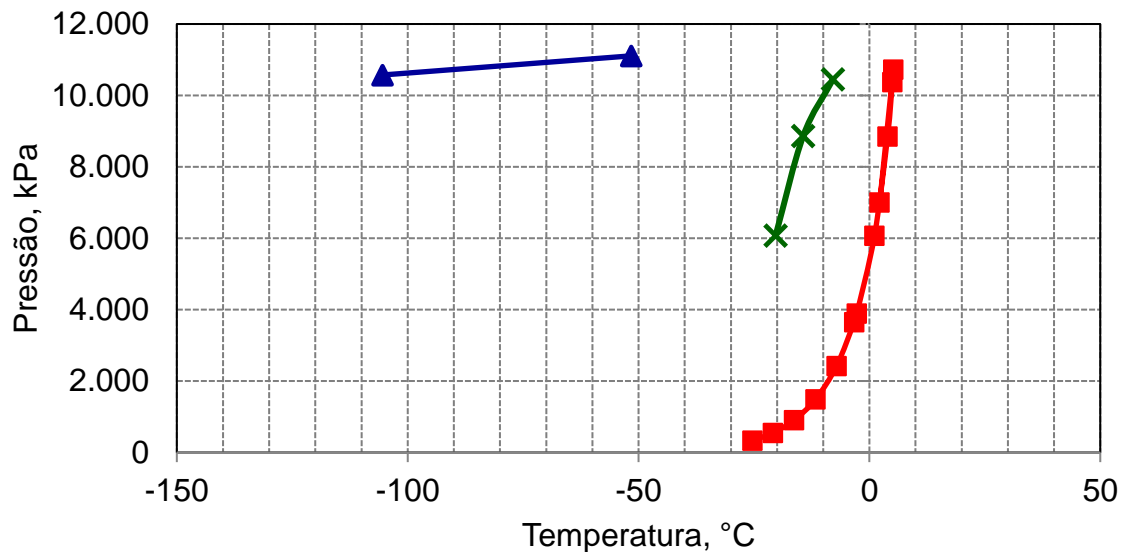
Figura 45 – Comparativo entre as pressões de formação de hidrato dos cenários estudados



Fonte: Autora.

A Figura 46 ilustra o comparativo entre as curvas de temperatura e pressão de formação de hidrato para os três cenários. Nesta análise é possível constatar o deslocamento da curva de formação do hidrato para a esquerda à medida que a inserção de cada vazão de metanol é ampliada, provando que a adição do metanol altera as propriedades termodinâmicas de maneira a inibir a formação de hidrato.

Figura 46 – Comparativo das curvas de temperatura e pressão de formação de hidrato para os três cenários



—■— Cenário 1: Metanol 0 kgmole/h —×— Cenário 2: Metanol 5,51 kgmole/h

—▲— Cenário 3: Metanol 13,62 kgmole/h

Fonte: Autora.

A Figura 47 ilustra o comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato para os três cenários no segmento 2 da tubulação em um intervalo de 60 minutos.

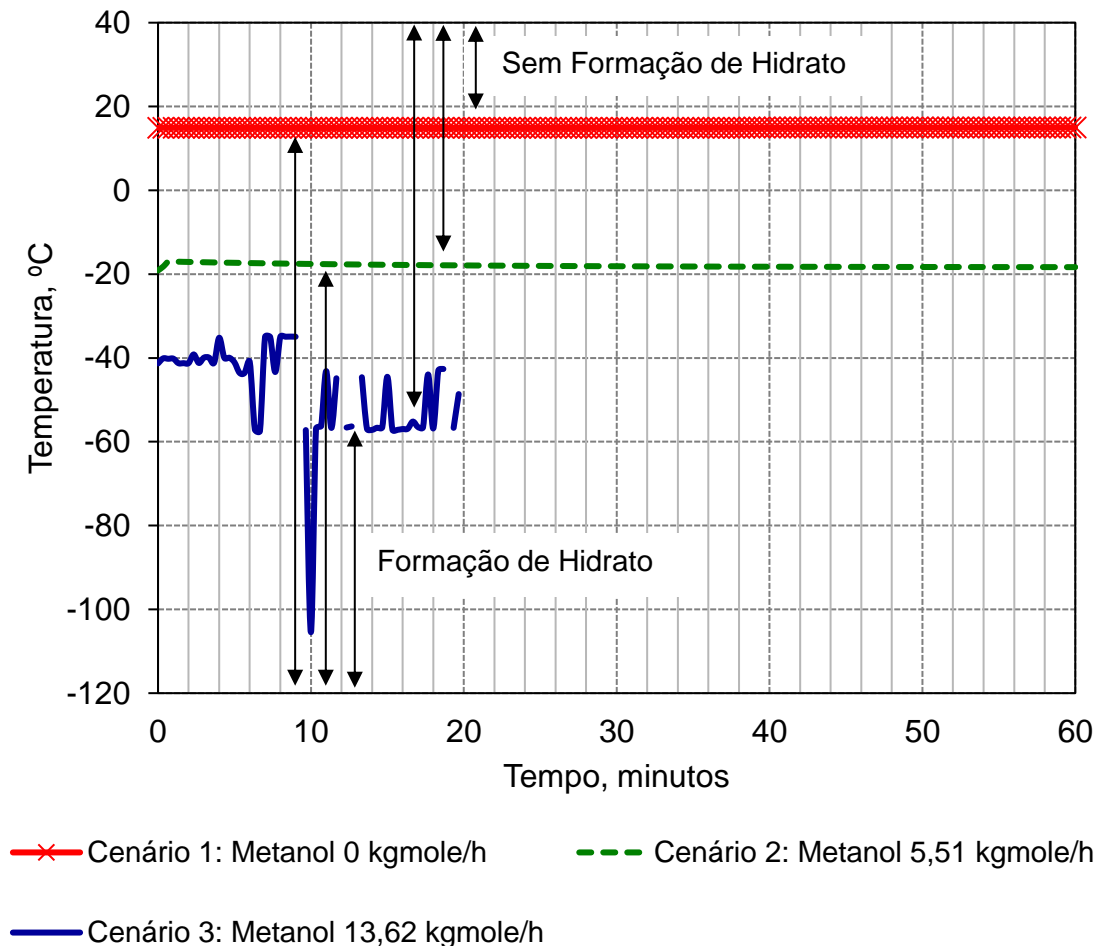
É possível se constatar o efeito da aplicação do Metanol como inibidor da formação de hidrato, pois as curvas de temperatura de formação do hidrato ao longo de um intervalo de 60 minutos se deslocam à medida que mais metanol é inserido no sistema.

Pode-se observar que para o cenário 2, a temperatura de formação resultante da inserção de 5,51 kgmole/h de Metanol superou a estimativa obtida na ferramenta *Adjust* do HYSYS, pois o valor alcançado foi aproximadamente -18°C , sendo que o valor alvo de temperatura de formação de hidrato na ferramenta *Adjust* foi de 0°C .

Apesar do cenário 3 ter apresentado inconsistência nos resultados, observa-se que a temperatura de formação encontrada alcançou os -40°C estimados na ferramenta

Adjust do HYSYS, e, além disso, resultou em temperaturas ainda menores de formação de hidrato.

Figura 47 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no segmento 2 da tubulação para os cenários estudados.



Fonte: Autora.

A Figura 48 descreve a comparação dinâmica entre as temperaturas de formação de hidrato para os três cenários no segmento 3 da tubulação em um intervalo de 60 minutos.

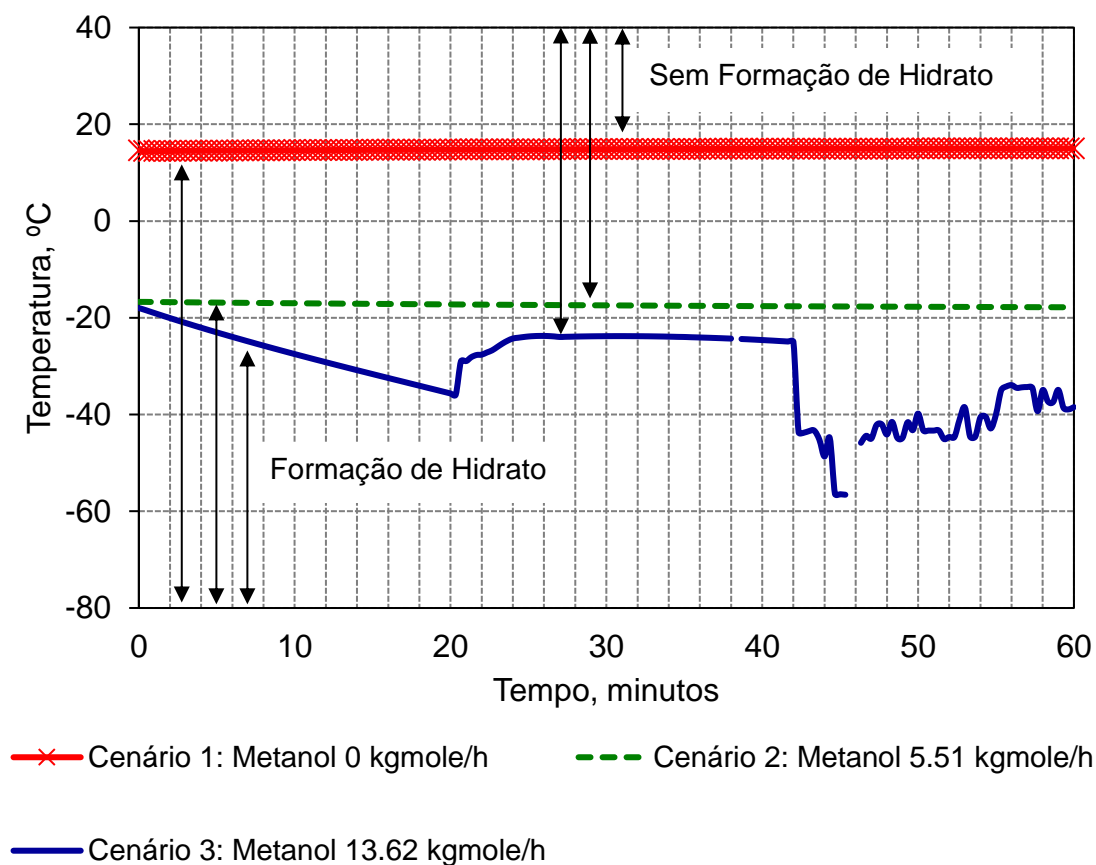
Da mesma maneira que no segmento 2, também é possível se constatar o efeito da aplicação do Metanol como inibidor da formação de hidrato.

Foi verificado para o cenário 3 que a temperatura de formação resultante da inserção de 13,62 kgmole/h de Metanol superou a estimativa obtida na ferramenta *Adjust* do HYSYS, pois o valor alcançado foi aproximadamente

-17°C, sendo que o valor alvo de temperatura de formação de hidrato na ferramenta *Adjust* foi de 0°C.

No segmento 3, o cenário 3 também apresentou inconsistências nos resultados, porém, observa-se que, após 42 minutos de simulação a temperatura de formação encontrada alcançou os -40°C estimados na ferramenta *Adjust* do HYSYS, e, após isso, alcançou temperaturas ainda menores de formação de hidrato.

Figura 48 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no segmento 3 da tubulação para os cenários estudados.



Fonte: Autora.

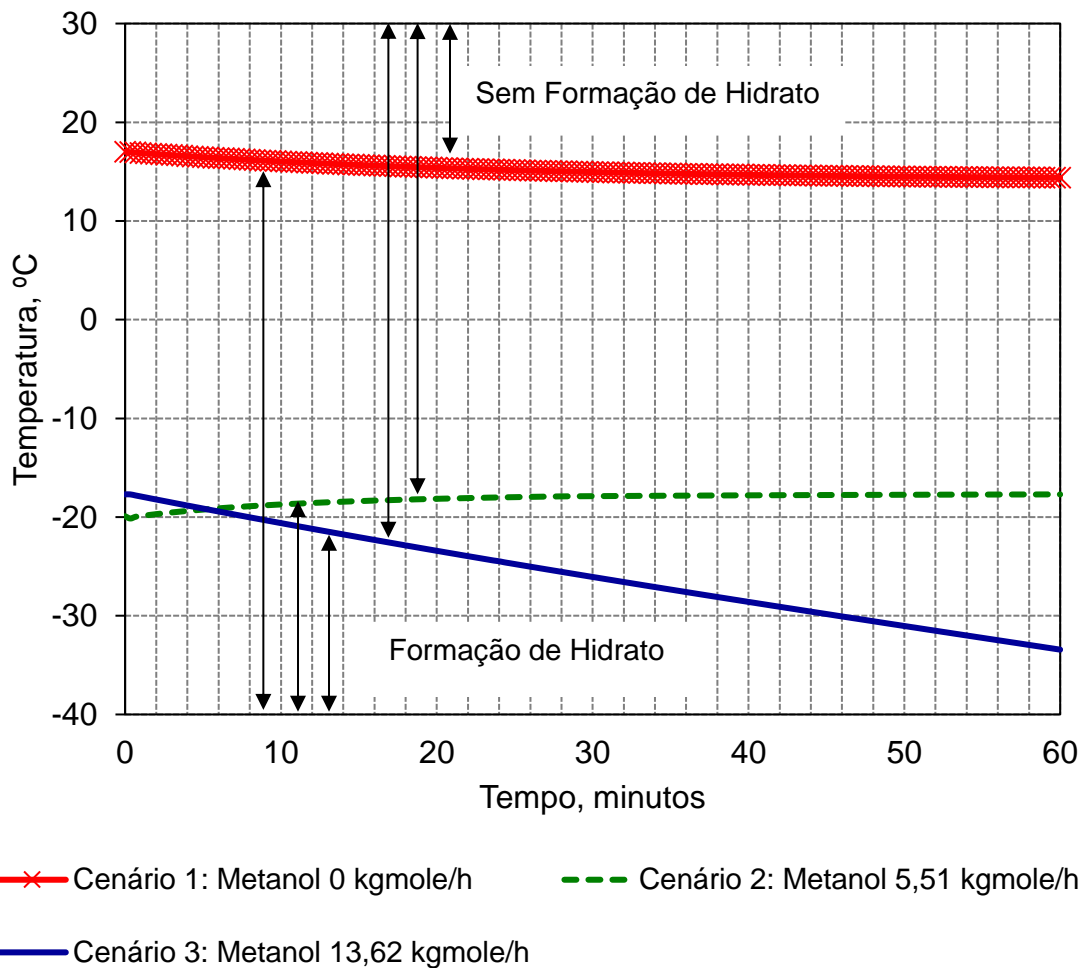
A Figura 49 ilustra o comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato para os três cenários no segmento 4 da tubulação em um intervalo de 60 minutos.

No segmento 4 não houve inconsistência em nenhum dos cenários.

Da mesma maneira que nos segmentos 2 e 3, também é possível se constatar o efeito da aplicação do Metanol como inibidor da formação de hidrato.

Nota-se observar que para o cenário 2, a temperatura de formação resultante da inserção de 5,51 kgmole/h de Metanol superou a estimativa obtida na ferramenta *Adjust* do HYSYS, pois o valor alcançado foi aproximadamente -18°C .

Figura 49 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no segmento 4 da tubulação para os cenários estudados.



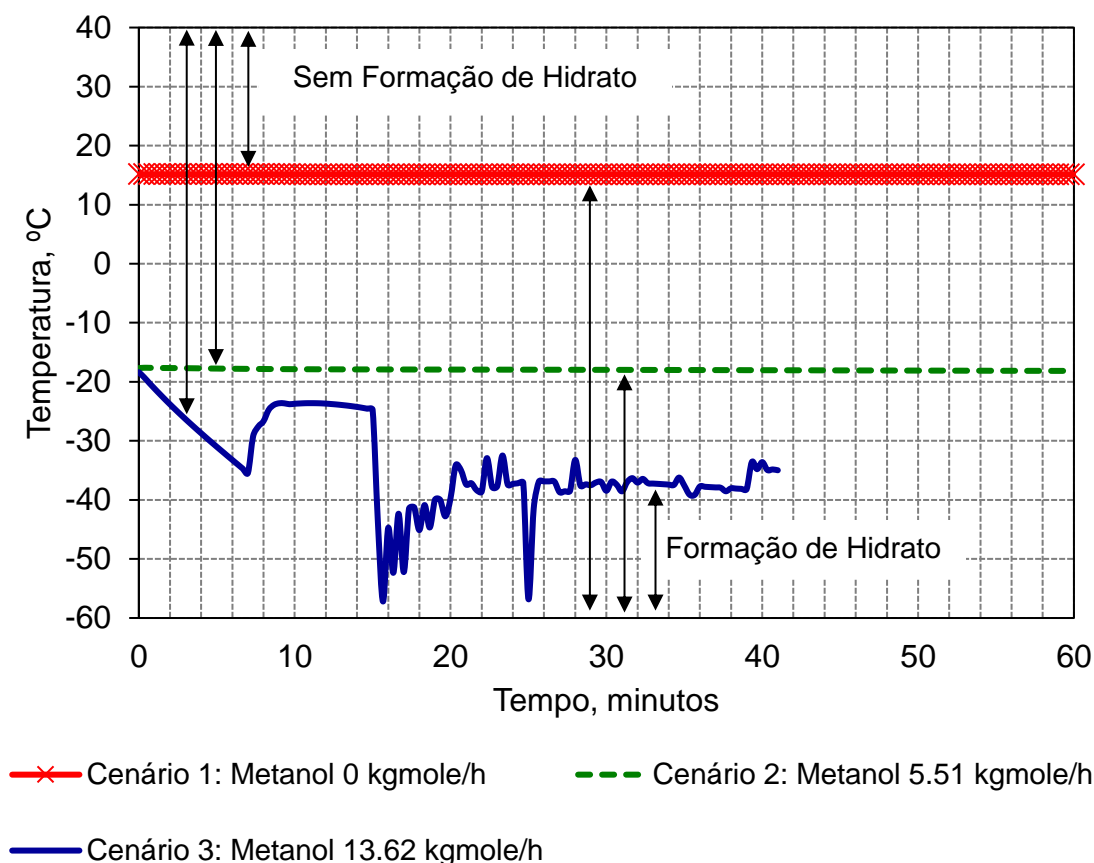
Fonte: Autora.

A Figura 50 ilustra o comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato para os três cenários no segmento 5 da tubulação em um intervalo de 60 minutos.

Pode-se observar que para o cenário 2, a temperatura de formação resultante da adição de 5,51 kgmole/h de Metanol também foi maior que a estimativa obtida na ferramenta *Adjust* do HYSYS, pois o valor alcançado foi aproximadamente -18°C .

No cenário 3 apresentou inconsistência nos resultados, porém a temperatura de formação encontrada atingiu os -40°C estimados na ferramenta *Adjust* do HYSYS, e, alcançou temperaturas ainda menores de formação de hidrato.

Figura 50 – Comparativo dinâmico entre as temperaturas de formação de hidrato no segmento 5 da tubulação para os cenários estudados.



Fonte: Autora.

A partir da avaliação dos resultados obtidos nos gráficos de perfis de pressão e temperatura e nas análises dinâmicas de temperatura, pode-se concluir que:

- 1) O Metanol pode ser, de fato, utilizado como um inibidor termodinâmico de hidratos, sendo que para os casos estudados, o cenário 2 de inserção de 5,51 kgmole/h se apresenta como uma opção mais viável que a do cenário 3, pois

além de gerar menos que a metade do custo do cenário 3, a análise dinâmica demonstrou que com essa vazão obtém-se maior estabilidade da temperatura de formação de hidratos em todos os segmentos, contando ainda com uma margem de segurança de aproximadamente 22°C quando comparada à temperatura do leito marinho de 4°C;

- 2) A vazão de Metanol inserida no sistema impacta na redução de temperatura e aumento da pressão de formação de hidrato na corrente de gás;
- 3) A padronização de -40°C como temperatura mínima alvo para formação do hidrato é importante para o transporte de gás por meio de tubulações localizadas no leito marinho, porém deve ser considerado o fator financeiro, quando for analisada a viabilidade da vazão escolhida de Metanol;
- 4) A utilização de aquecedores pode solucionar o problema da formação dos hidratos ao aumentar a temperatura de operação dos fluidos nas tubulações, mas o requisito energético pode ser elevado e com isso impactar na viabilidade econômica de sua utilização;
- 5) O transporte de gás com a temperatura e pressão de formação do hidrato próximas às condições de operação do sistema é arriscado e pode comprometer a produção em caso de alterações nas condições do ambiente em determinado ponto da tubulação.

7 CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou simular as condições próximas das reais enfrentadas durante o transporte de gás natural de uma unidade de produção marítima até uma unidade de processamento. Como principais conclusões são destacadas:

- 1) As simulações realizadas neste trabalho permitiram avaliar as condições termodinâmicas de formação de hidratos no transporte de gás natural da unidade de produção marítima FPSO Cidade de Vitória até a Unidade de Tratamento de Gás de Cacimbas;
- 2) Foi possível dimensionar a adição do inibidor metanol de forma que a temperatura de formação dos hidratos fosse alterada, propiciando um maior controle dos processos e segurança da produção, onde foi encontrada a vazão de 5,51 kgmole/h como sendo a mais viável dentre os cenários estudados, pois ela apresenta maior estabilidade nos resultados e se mostrou eficaz no deslocamento da curva de formação de hidratos, ao mesmo tempo que representa menores custos;
- 3) Observou-se que o uso de um aquecedor elétrico pode prevenir a formação dos hidratos quando colocado em cada segmento da tubulação sem a necessidade de inserção de inibidores termodinâmicos, sendo necessários 22.116.654 kJ/h de energia para aquecer os segmentos 2, 3 e 4 da tubulação e, dessa forma, evitar a formação de hidratos. Como a quantidade de energia é muito elevada, é necessário que os operadores realizem um estudo de viabilidade econômica, que possivelmente não será favorável à adoção desse método de prevenção da formação de hidratos, devido aos altos custos energéticos requeridos.

Os softwares de simulação permitem um grande apoio a indústria, pois sistematizam e fornecem respostas rápidas de quais ações devem ser tomadas, fornecendo boa precisão nas respostas. Neste trabalho, a oportunidade de manusear o *software* HYSYS foi muito importante para aprendizagem, pois permitiu que situações encontradas comumente na indústria fossem simuladas, auxiliando na tomada de decisões. O HYSYS permitiu que fosse simulada a geometria da tubulação, de maneira que as condições as quais o gás enfrenta durante o escoamento foram definidas.

Foi constatado que o software HYSYS possui pouca documentação disponível na literatura, sendo que seu conteúdo didático está restrito a treinamentos comerciais ofertados pela AspenTech. Todo este trabalho foi desenvolvido apenas com base na leitura dos manuais oficiais de uso do sistema, que, em geral, não descrevem de forma clara como replicar uma situação real no ambiente simulado do software. A documentação sobre a simulação da formação de hidratos no software HYSYS é bem superficial, o que exigiu um grande esforço de tentativas até que resultados aceitáveis fossem obtidos.

Ainda sobre a formação de hidratos, esse é um tema bem limitado no software HYSYS. Um exemplo é a limitação que o software possui ao se tentar utilizar inibidores de hidrato como o Etanol e o Monoetilenoglicol juntamente com o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, na qual o software informa que não serão obtidos dados consistentes na simulação. Outro exemplo de limitação é a impossibilidade de se obter uma análise dinâmica de todo perfil da tubulação, o que exigiu a divisão da simulação estacionária em simulações dinâmicas menores, para cada segmento da tubulação, com suas correntes de entrada e saída, o que dificultou a avaliação global dos resultados dinâmicos do sistema de transporte de gás.

Como perspectivas futuras, podem ser realizados trabalhos onde sejam consideradas outras vazões de transporte de gás para avaliar a influência dessa mudança para a formação dos hidratos. Também podem ser comparados outros inibidores ao Metanol, avaliando a relação custo-benefício. E, além disso, outra abordagem possível seria comparar financeiramente o método térmico e o método químico de prevenção da formação de hidratos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAY, H.K.; SVARTAAS, T.M. **Effect of Ultralow Concentration of Methanol on Methane Hydrate Formation**. In: Energy Fuels. American Chemical Society. p 752-757.

ANDRADE, A.R. **Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato**. Monografia, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil. 2009.

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. 2017. Disponível em <http://www2.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf>. Acesso em 01 de Fevereiro de 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. 2016. **Canapu 2016 - ANP - Resolução nº 271/2015**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81106>>. Acesso em 18 de Janeiro de 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. 2016. **Golfinho 2016 - ANP - Resolução nº 396/2015**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81122>>. Acesso em 18 de Janeiro de 2017.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. 2017. **Produção de gás natural no Brasil bate recorde**. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/anp-e-p/3995-producao-de-gas-natural-no-brasil-bate-novo-recorde>>. Acesso em 04 de Setembro de 2017.

ASPEN TECHNOLOGY. 2016. **Jump Start: Aspen HYSYS® V8.0**. Disponível em <http://www.aspentech.com/HYSYS_V8.pdf>. Acesso em 05 de Novembro de 2016.

ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen HYSYS Operations Guide**. Aspen Technology. 2014. p.1529.

BAPTISTA, J.M.M.; ROSSI, L.F.S.; MORALES, R.E.M. **Análise Termodinâmica da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração**. In: Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. ABCM. 2006.

BORGUND, A.E. **Crude oil components with affinity for gas hydrates in petroleum production**. Tese de Doutorado, Department of Chemistry and Centre for Integrated Petroleum Research, University of Bergen, Bergen, Noruega. 2007.

CAMPBELL, J.M. **Gas Conditioning and Processing**. Norman: Campbell Petroleum Series. 1992. v. 1. ed. 7.

CARROLL, J.J. **Natural Gas Hydrates: a Guide for Engineers**. Elsevier Science. 2003. 286p.

ÇENGEL, Y.A.; CIMBALA, J.M. **Fluid mechanics: Fundamentals and applications**. New York: McGraw-Hill. 2006.

CHACZYKOWSKI, M. **Transient flow in natural gas pipeline – The effect of pipeline thermal model**. In: Applied Mathematical Modelling. Elsevier. 2009. p 1051-1067.

CHANG, T.M.; DANG, L.X. **Liquid–Vapor Interface of Methanol–Water Mixtures: A Molecular Dynamics Study**. In: The Journal of Physical Chemistry B. American Chemical Society. 2005. p 5759-5765.

DEW POINT CONTROL. What is HCDP (Hydrocarbon Dew Point). 2017. Disponível em <<http://dewpointcontrol.com/hcdp.html>>. Acesso em 25 de Abril de 2017.

ERSTAD, K. **The influence of crude oil acids on natural inhibition of hydrate plugs**. Thesis for the degree of Philosophiae Doctor (PhD) at the University of Bergen, 2009.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A.A.E. **Natural gas origin, composition, and processing: A review**. In: Journal of Natural Gas Science and Engineering. Elsevier. 2016. p 34-54.

FERREIRA, A.P.; SARAIVA, M.M.R. **Importância da Prevenção de Hidratos para o Processamento de Gás Natural**. Rio de Janeiro: Centro Universitário Augusto Motta, 2011.

GERSTEN, K. et al. **Heat Transfer in Gas Pipelines**, In: Oil and Gas. 2001. p 30-34.

KLINKHAMMER, G. Disponível em <https://www.giss.nasa.gov/research/features/200409_methane/>. Acesso em 15 de Fevereiro de 2017.

HØVRING, E. **On the activation energy for the formation of a critical size water cluster in structure I and structure II gas hydrates.** Master's thesis, Petroleum technology – Production, University of Stavanger, Faculty of Science and Technology, Stavanger, Norway. 2012.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) - Levantamento do Key World Energy Statistics. 2017. Disponível em <www.iea.org>. Acesso em 10 de Fevereiro de 2017.

INTRATEC SOLUTIONS. Ethylene **Glycol Production from Carbon Dioxide - Cost Analysis - MEG E21A.** Intratec Solutions. 2016. 50 p.

JANOŠOVSKÝ, J. et al. **The role of a commercial process simulator in computer aided HAZOP approach.** In: Process Safety and Environmental Protection. 2017. vol 107. p 12-21.

KENNEDY, J.L. **Oil and Gas Pipeline Fundamentals.** Tulsa: Pennwell. 1993.

KIDNAY, A.J.; PARRISH, W.R. **Fundamentals of Natural Gas Processing.** Boca Raton: Taylor & Francis Group. 2006. 418p.

LUTTRELL, W.E. **Methanol.** In: Journal of Chemical Health & Safety. Elsevier. 2011. p 56-58.

MOKHATAB, S.; POE, W.A.; SPEIGHT, J.G. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing.** Elsevier: Burlington. 2006. 670p.

MORAIS, J.M. **Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - Ipea: Brasília. 2013. 424p.

MORALES, R.E.M. **Pesquisa e desenvolvimento sobre hidratos em garantia de escoamento no pré-sal.** Relatório UTFPR. Curitiba, 2014.

NAGAPPAYYA, S.K. et al. **Antiagglomerant Hydrate Inhibitors: The Link between Hydrate-Philic Surfactant Behavior and Inhibition Performance.** In: Journal of Chemical & Engineering Data. American Chemical Society. 2014. p 351-55.

NG, H; ROBINSON, D.B. **The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-Water Systems.** In: Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, ACS. 1976. vol. 15. issue: 4. p. 293-298.

- NG, H; ROBINSON, D.B. **A Method for Predicting the Equilibrium Gas Phase Water Content in Gas-Hydrate Equilibrium.** In: Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, ACS. 1980. vol. 19. p. 33-36.
- NIHOUS, G.C.; KINOSHITA, C.K.; MASUTANI, S.M. **A determination of the activity of water in water–alcohol mixtures using mobile order thermodynamics.** In: Chemical Engineering Science. Elsevier. 2009. p 2767-2771.
- NYSVEEN, A. et al. **Direct Electrical Heating of Subsea Pipelines—Technology Development and Operating Experience.** IEEE Transactions on Industry Applications, 2017. vol. 43. p. 118-129.
- OSIADACZ, A.J.; CHACZYKOWSKI, M. **Verification of Transient Gas Flow Simulation Model.** In: Pipeline Simulation Interest Group. 2010. p 1-10.
- PENG, D; ROBINSON, D.B. **A New Two-Constant Equation of State.** In: Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, ACS. 1976. vol. 15. issue: 1. p. 59-64.
- QUINTELLA, J.R.F. **Simulação da Injeção Alternada Água-Emulsão como Processo de Recuperação Avançada de Petróleo.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil. 2012.
- REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. **On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.** In: Chemical Reviews, ACS. 1949. vol. 44. p. 233-244.
- RIAZ, M. et al. **Distribution of Gas Hydrate Inhibitor Monoethylene Glycol in Condensate and Water Systems: Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling Using the Cubic-Plus-Association Equation of State.** Energy & Fuels, 2014.
- ROSA, A.J.; CARVALHO, R.S.; XAVIER, J.A.D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Editora Interciência: Rio de Janeiro. 2006. 808p.
- SANTOS, O.L.A. **Segurança de Poço em Lâminas de Água Ultraprofundas.** Anais do I Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, Domingos Martins - ES, 29/08 a 31/08 de 2006.
- SCHROEDER, D.W. **A Tutorial on Pipe Flow Equations.** In: 33rd PSIG Annual Meeting, Salt Lake City, UT. 2001.

SILVA, V.S. **Síntese e caracterização de hidratos de metano**. Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

SLOAN, E.D., KHOURY, F.M., KOBAYASHI, R. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**. ACS Publications. 1976. vol: 15. p. 318.

SLOAN, E.D.; KOH, C.A. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**. Boca Raton: CRC Press. 2008. 3ed 721p.

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state**. In: Chemical Engineering Science, Elsevier. 1972. vol: 27. issue: 6. p. 1197-1203.

SUN, M. et al. **Hydrate Size Measurements in Anti-agglomeration at High Watercut by New Chemical Formulation**. Energy & Fuels, 2015.

UHL, A.E. **Steady Flow in Gas Pipelines**. New York: American Gas Association. 1965. 257p.

VAN DER WAALS, J.H.; PLATTEEUW, J.C. **Clathrate Solutions**. In: Advances in Chemical Physics, Elsevier. 1959. vol. 2. p. 1-57.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; DOS SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. Ed. 1 [S.I.], Blucher, 2008.

WYLIE, E.B.; STREETER, V.L. **Fluid Transients**. New York: McGraw-Hill Inc. 1978. 384p.