

Análise Técnica, Econômica e Energética de Processos de Recuperação de MEG em Plataformas *Offshore*

Alexandre Mendonça Teixeira

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc. Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Março de 2014

ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E ENERGÉTICA DE PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE MEG EM PLATAFORMAS *OFFSHORE*

Alexandre Mendonça Teixeira

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Fausto Nasato, B. Sc.

Sarah Potts, B. Sc.

Marcelo da Costa Amaral, M. Sc.

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil Março de 2014

Teixeira, Alexandre Mendonça.

Análise Técnica, Econômica e Energética de Processos de Recuperação de MEG em Plataformas *Offshore /* Alexandre Mendonça Teixeira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xi, 74 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014. Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo.

 Hidratos. 2. Monoetileno-glicol. 3. Simulação. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros, D. Sc. e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. I. Análise Técnica, Econômica e Energética de Processos de Recuperação de MEG em Plataformas *Offshore*.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Marisa e Edson, pelo apoio e incentivo durante toda a minha vida.

Aos meus amigos de turma, pelo suporte e amizade nas horas difíceis e que certamente facilitaram essa jornada.

Aos meus colegas de trabalho, por todo o apoio, e a Ana Müller, pela oportunidade profissional e compreensão, sempre me ajudando no que era possível.

Aos meus orientadores José Luiz de Medeiros e Ofélia Araújo, pelos ensinamentos, compreensão e paciência ao ensinar.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ANÁLISE TÉCNICA, ECONÔMICA E ENERGÉTICA DE PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE MEG EM PLATAFORMAS *OFFSHORE*

Alexandre Mendonça Teixeira Março, 2014

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D. Sc. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Hidratos são compostos sólidos cristalinos com aparência similar ao gelo compostos por gás natural e água, e sua formação em tubulações de gás natural pode levar a diversos problemas na Indústria de Óleo e Gás, tal como o bloqueio de tubulações, gerando sérios problemas operacionais e de segurança. Para evitar esses problemas indesejáveis, a injeção de inibidores de hidratos na cabeça dos poços é amplamente empregada. Há diversas opções para inibidores de hidratos e, no estudo do presente trabalho, o monoetileno glicol (MEG) foi empregado por apresentar uma série de vantagens em comparação com outros inibidores. Como o MEG pode ser reutilizado, é necessária a sua reconcentração, bem como a remoção de sais antes da recirculação do MEG nas tubulações, de modo a evitar que estes sais se acumulem, atinjam a saturação e, consequentemente, formem incrustações. Os processos de recuperação de MEG podem ser divididas em três tipos: o processo Tradicional, o processo Full Stream e o processo Slip Stream. Estes processos foram discutidos ao longo deste trabalho e o objetivo foi comparar estes três processos através dos cálculos de CAPEX, OPEX e consumo energético. Para avaliar os processos citados, o software Aspen HYSYS® foi utilizado para a simulação.

Abstract of the Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for a degree in Chemical Engineering.

TECHNICAL, ECONOMIC AND ENERGETIC ANALYSIS OF MEG RECOVERY PROCESSES IN OFFSHORE PLATFORMS

Alexandre Mendonça Teixeira March 2014

Advisors: José Luiz de Medeiros, D. Sc. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Hydrates are ice-like crystalline compounds comprised of water and natural gas, and its formation in natural gas pipelines can lead to several problems in Oil and Gas Industry, such as pipeline blockage, leading to serious operational and safety problems. To avoid these undesirable problems, the injection of hydrate inhibitors in wellheads is widely employed. There are several options for hydrate inhibitor and, in the study of the present work, Monoethylene Glycol (MEG) was chosen due to presenting a series of advantages when compared to other inhibitors. As MEG can be reused, its re-concentration is necessary, as well as its salt removal before recirculating MEG in subsea pipelines, in order to avoid this salts from accumulation, reaching saturation levels and, consequently, causing scaling. The MEG Recovery processes can be divided into three types: Traditional Process, Full Stream Process and Slip Stream Process. These processes were discussed along this work and the goal of the present work was to compare these three processes by CAPEX, OPEX and energy consumption. For evaluating said processes, Aspen HYSYS® Software was used for simulation.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
I.1 – Motivação	1
I.2 – Objetivos e Metodologia	2
I.3 – Descrição do Trabalho	3
Capítulo II – Revisão Biliográfica	4
II.1 – Hidratos	4
II.2 – Inibição de Hidratos	9
II.2.1 – Inibidores Termodinâmicos	10
II.2.1.1 – MEG vs. Metanol	12
II.2.2 – Inibidores Cinéticos	16
II.2.3 – Inibidores Anti-aglomerantes	18
II.3 – Formas de Recuperação de MEG	20
II.3.1 – Processo Tradicional	22
II.3.2 – Processo Full Stream (Recuperação Total)	25
II.3.3 – Processo Slip Stream	29
II.4 – Situação Mundial	31
II.4.1 – Situação no Brasil	31
II.4.2 – Situação nos EUA	33
II.4.3 – Situação na União Europeia	34
Capítulo III – Implementação HYSYS dos Fluxogramas	36
III.1 – Premissas dos Processos	36
III.2 – Processo Tradicional de Recuperação de MEG	37
III.3 – Processo Full Stream de Recuperação de MEG	41
III.4 – Processo Slip Stream de Recuperação de MEG	45
Capítulo IV – Avaliação Econômica dos Processos	49
IV.1 – Dimensionamento dos principais equipamentos	49
IV.1.1 – Processo Tradicional	53
IV.1.2 – Processo Full Stream	54
IV.1.3 – Processo Slip Stream	55
IV.2 – Cálculo de CAPEX	56
IV.3 – Cálculo de OPEX	62

IV.4 – Comparação dos Processos	65
Capítulo V – Conclusões	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Início da formação de hidrato na parede de uma tubulação	4
Figura 2 – Remoção de hidrato do interior de uma tubulação	5
Figura 3 – Ilustração do "gelo que queima"	5
Figura 4 – Estruturas cristalinas de hidratos. (a) Estrutura do tipo I; (b) Estrutura do tipo	
II; (c) Estrutura do tipo H	6
Figura 5 – Exemplo de estrutura de hidrato de metano	6
Figura 6 – Curva típica de equilíbrio de formação de hidratos	7
Figura 7 – Diferentes ações de inibidores de hidratos.	9
Figura 8 – Exemplo de ação de inibidor termodinâmico1	0
Figura 9 – Estrutura do MEG 1	2
Figura 10 – Inibidores cinéticos mais utilizados: (A) poli (N-vinilpirrolidona) e	
(B) poli (N-vinilcaprolactana) 1	7
Figura 11 – Estrutura do copolímero de poli (N-vinilpirrolidona-co-N-vinilcaprolactana)	
	7
Figura 12 – Polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol. 1	9
Figura 13 – Copolímero de Etileno diamina dibloco de PO-EO 1	9
Figura 14 – Sistema Fechado de Recuperação de MEG típico 2	0
Figura 15 – Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG 2	2
Figura 16 – Ilustração de deposição de sais em um trocador de calor, devido ao seu	
acúmulo no MEG Rico	3
Figura 17 – Diagrama de blocos do Processo Full Stream 2	5
Figura 18 – Fluxograma do Processo Full Stream de Recuperação de MEG 2	6
Figura 19 – Faixa típica de operação para pressões e temperaturas de operação2	7
Figura 20 – Diagrama de blocos do Processo Slip Stream	9
Figura 21 – Ilustração de processo Slip Stream	0
Figura 22 – Módulo offshore de Recuperação de MEG fornecido pela empresa Aker	
Solutions em Cidade de Santos	2
Figura 23 – Campo de Ormen Lange 3	4
Figura 24 – Esquema proposto para o condensador da coluna de destilação	7
Figura 25 – Detalhes da configuração da Coluna de Destilação	8

Figura 26 – Fluxograma do Processo de Recuperação Tradicional	. 38
Figura 27 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo Full Stream	. 43
Figura 28 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo Slip Stream	. 47
Figura 29 – Carta de seleção de compressores e bombas	. 50
Figura 30 – Gráfico em barras para CAPEX e OPEX de cada processo	. 65
Figura 31 – Gráfico em barras do consumo energético para os três processos	. 66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do MEG	. 12
Tabela 2 – Comparação de características do MEG e Metanol	. 15
Tabela 3 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de	
destilação atmosférica do Processo Tradicional	. 39
Tabela 4 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo	
Tradicional	. 40
Tabela 5 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Tradicional	. 40
Tabela 6 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de	
destilação atmosférica do Processo Full Stream	. 42
Tabela 7 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Full	
Stream	. 44
Tabela 8 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Full Stream	. 44
Tabela 9 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de	
destilação atmosférica do Processo Slip Stream	. 46
Tabela 10 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Slip	
Stream	. 48
Tabela 11 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Slip Stream	. 48
Tabela 12 – Valores Típicos para o Coeficiente Global de Transferência de calor	. 51
Tabela 13 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo Tradicional	. 53
Tabela 14 – Dimensionamento da Coluna de Destilação – Processo Tradicional	. 53
Tabela 15 – Dimensionamento da Bomba – Processo Tradicional	. 53
Tabela 16 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo Full Stream	. 54
Tabela 17 – Dimensionamento da Coluna de Destilação – Processo Full Stream	. 54
Tabela 18 – Dimensionamento de Vasos – Processo Full Stream	. 54
Tabela 19 – Dimensionamento de Compressor e Bomba – Processo Full Stream	. 54
Tabela 20 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo Slip Stream	. 55
Tabela 21 – Dimensionamento da Coluna de Destilação – Processo Slip Stream	. 55
Tabela 22 – Dimensionamento de Vasos – Processo Slip Stream	55
	. 55
Tabela 23 – Dimensionamento do Compressor e Bombas – Processo Slip Stream	. 55 . 55

Tabela 25 – Custos na condição base e custos do módulo detalhados por tipo de	
equipamento	61
Tabela 26 – Valores de CAPEX para os processos em questão	61
Tabela 27 – Componentes do custo OPEX	62
Tabela 28 – Cálculo de OPEX	64
Tabela 29 – CAPEX, OPEX e Consumo Energético	65

Capítulo I – Introdução

I.1 – Motivação

A última década testemunhou mudanças dramáticas na indústria do petróleo e gás com o advento da exploração e produção em águas profundas. Um dos principais desafios é o de garantir o fluxo irrestrito de petróleo e gás nos dutos e instalações de processamento (HAGHIGHI et al., 2012).

Um dos problemas mais críticos presente na exploração de gás natural em ambiente *offshore*, principalmente em águas ultraprofundas, é a formação de hidratos de metano nas tubulações favorecida por basicamente três fatores: (i) presença de água de produção junto ao gás; (ii) condições de alta pressão nas *flowlines*; (iii) baixa temperatura externa de 0° C a 4° C nas tubulações devido à alta profundidade envolvida.

Hidratos são compostos sólidos cristalinos que se formam em presença de gás livre e água, a baixas temperaturas e altas pressões, nos sistemas técnicos de produção, transporte e tratamento dos gases. A formação de hidratos pode causar obstrução e interromper o fluxo de gás natural totalmente ou parcialmente, representando um sério problema operacional e de segurança.

Portanto, é necessária a utilização de métodos para evitar a formação de hidratos ou controlar a sua taxa de formação. Uma solução para este problema e que tem sido amplamente utilizada é a injeção de uma substância inibidora da formação de hidratos na cabeça do poço. O monoetileno glicol (MEG) tem sido o composto químico mais popularmente conhecido e utilizado devido ao fato de apresentar diversas vantagens em comparação com outros inibidores e foi adotado no estudo do presente trabalho.

Como o MEG pode ser re-utilizado, é necessária a sua reconcentração, bem como a remoção de sais antes de sua reinjeção, de modo a evitar que estes sais se acumulem, atinjam a saturação e, consequentemente, formem incrustações nas tubulações. Os processos atuais de recuperação de MEG podem ser divididos em três tipos: o processo Tradicional, o processo Full Stream e o processo Slip Stream.

Em ambiente *offshore*, onde os recursos são limitados, é de grande relevância determinar o consumo energético de cada processo, bem como os valores de CAPEX e OPEX para a avaliação da construção de uma nova planta.

I.2 – Objetivos e Metodologia

O objetivo do presente trabalho é comparar os três processos citados de recuperação de MEG. A relevância disto é que os principais custos e capital associados à tecnologia de inibição de hidratos por MEG residem na planta de recuperação de MEG também conhecida como MRU – *MEG Recovery Unit* – que é instalada em condições *offshore* de alta severidade operacional. Os processos são comparados através da montagem e resolução de balanços de massa e energia dos fluxogramas respectivos em simulador HYSYS, seguindo-se os cálculos de dimensionamento, CAPEX, OPEX e consumo energético para cada processo.

Para isto, primeiramente são definidos os fluxogramas de processo de recuperação de MEG e as condições básicas de operação. Em seguida, os três processos em questão foram simulados em ambiente HYSYS, de modo a possibilitar o conhecimento a respeito das propriedades físicas das correntes, bem como do consumo energético.

Por conseguinte, foi possível realizar o dimensionamento dos principais equipamentos e, a partir de metodologias de análise econômica, estimar os valores de CAPEX e OPEX.

I.3 – Descrição do Trabalho

O Capítulo I introduz o contexto do estudo, os objetivos do trabalho e os aspectos gerais da metodologia adotada. Destaca-se no capítulo a relevância da inibição de hidratos na indústria de óleo e gás e principalmente em ambiente *offshore*.

O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica dos temas relacionados ao objetivo do trabalho, tais como as estruturas de hidratos e as condições para sua formação, os tipos de inibidores existentes e seus mecanismos de atuação, as formas de recuperação de MEG e a situação atual em alguns lugares do mundo.

O Capítulo III descreve a implementação dos fluxogramas em ambiente HYSYS, explicitando as premissas do projeto, as condições de operação e os resultados das simulações realizadas.

O Capítulo IV apresenta a metodologia econômica proposta no trabalho, seus resultados para os três processos estudados e a discussão acerca destes resultados.

Por fim, o Capítulo V reúne as principais conclusões sobre os resultados mais importantes do presente trabalho, bem como apresenta propostas para estudos futuros.

Capítulo II – Revisão Biliográfica

II.1 – Hidratos

Hidratos são compostos sólidos cristalinos, com aspecto semelhante ao gelo, compostos por água e gás natural. As condições que promovem a formação de hidratos são baixas temperaturas, altas pressões e gás com água livre presente (GUPTA et al., 2012). Os hidratos de gás também são comumente referidos como clatratos.

Hidratos são frequentemente referidos como o problema mais crítico em operações em águas profundas (GUPTA et al., 2012). A formação de hidratos pode interromper o fluxo de gás natural totalmente ou parcialmente, causando a obstrução dos seguintes espaços: *choke lines* e *kill lines* (tubulações de acesso secundário ao poço), o espaço anular (espaço existente entre a coluna de perfuração e a formação rochosa) abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas), na coluna de perfuração, devido à formação de hidratos no *riser* (equipamento que conecta a cabeça do poço à plataforma), em frente ao BOP ou no revestimento. Outros locais onde há possibilidade de formação de hidratos são: o sistema de tubulações e instalações de campo, dutos de transporte de gás e dutos de produtos e em sistemas subterrâneos de armazenamento de gás (BAPTISTA, 2007).

O custo para a indústria do petróleo para inibir a formação de hidratos é estimado em 5% a 8% do custo total do produto da planta (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

Nas Figuras 1 e 2 a seguir, pode-se perceber o seu principal aspecto.



Figura 1 - Início da formação de hidrato na parede de uma tubulação.



Figura 2 - Remoção de hidrato do interior de uma tubulação

No caso da indústria de óleo e gás, os hidratos são compostos por moléculas de água aprisionando um gás de baixo peso molecular, como metano, etano, propano e isobutano, além de também já terem sido identificados hidratos de SO_2 , N_2 , H_2S e CO_2 (PAEZ et al., 2001). Por isso, como mencionado anteriormente, para que se formem hidratos, deve haver gás natural, água livre e condições de temperatura e pressão apropriadas (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

O composto é formado por moléculas de gás - o mais frequente é o metano encapsuladas em uma estrutura de água congelada que pode ser comparada a uma "gaiola" (*cage*). De aparência semelhante à da água em estado sólido, o composto é chamado de "gelo que queima", devido à presença do metano.



Figura 3 - Ilustração do "gelo que queima"

Mais detalhadamente, sua formação ocorre quando a água, através de forças fortes de ligação (pontes de hidrogênio), conforma-se para formar um retículo cristalino, normalmente acima do ponto de congelamento da água, cuja estabilização ocorre pelo aprisionamento de uma molécula apolar no interior, molécula esta que interage com o retículo de água por forças fracas conhecidas como forças de van der Waals. Esta conformação pode ser de 3 tipos: estruturas I, II e H. De acordo com o tamanho da molécula englobada, tem-se a estrutura correspondente.



Figura 4 – Estruturas cristalinas de hidratos. (a) Estrutura do tipo I; (b) Estrutura do tipo II; (c) Estrutura do tipo H.



Figura 5 – Exemplo de estrutura de hidrato de metano

Uma molécula menor e aproximadamente de simetria esférica, como o metano, favorece a formação da estrutura I, enquanto que moléculas maiores e acêntricas favorecem a formação da estrutura II (BAPTISTA, 2006). Já a estrutura H, recentemente

descoberta, está associada a moléculas de hidrocarbonetos de tamanho pequeno (como metano) em conjunto com moléculas grandes e acêntricas (típicas de um condensado ou uma fração de petróleo) (SLOAN e KOH, 2008).

Como mencionado anteriormente, os hidratos se formam sob condições específicas de temperatura e pressão. Em geral, a formação de hidrato irá ocorrer quando a pressão do sistema aumentar e/ou a temperatura diminuir para as condições de formação (KERRY, 2000).

A Figura 6 a seguir ilustra um mapa termodinâmico típico de formação de hidratos.



Figura 6 – Curva típica de equilíbrio de formação de hidratos. Fonte: Adaptado de StatoilHydro (2008)

Assim, diante de todos os problemas apresentados, torna-se de extrema importância evitar a formação dos hidratos.

As condições de exploração *sub-sea* em águas ultraprofundas, tais como temperaturas baixas (de 0°C a 4°C) e alta pressão de *wellheads* e *flowlines* são propícias à

formação de hidratos. Para evitar esta formação indesejável em linhas de fluxo e gasodutos dos sistemas de E&P, a injeção de inibidores é amplamente empregada. Os principais inibidores utilizados em processos *offshore* podem ser classificados em: termodinâmicos, cinéticos e anti-aglomerantes (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

Além disso, existem condições para formação de hidratos de gás de ocorrência natural sobre a superfície do fundo submarino (KVENVOLDEN, 1994), onde as fontes de metano termogênicas e biogênicas geraram reservas substanciais de hidratos de gás (PAULL et al., 2010). As reservas de hidrato de gás estão amplamente distribuídas pela Terra e seu uso como uma fonte de energia alternativa é também alvo de pesquisas atuais.

II.2 – Inibição de Hidratos

Para inibir a formação de hidratos, algumas abordagens podem ser utilizadas como, por exemplo, a desidratação, de modo a eliminar ou tornar muito baixo o teor de água nos gases com o uso de agentes dessecantes ou desidratação normal por glicóis. No entanto, nenhum processo pode alcançar a desidratação completa por razões operacionais e/ou econômicas (PAEZ et al., 2001).

O método mais comum para evitar a ocorrência de hidratos é fazer com que o sistema esteja fora da região de formação de hidratos com o uso de compostos químicos, ou seja, com a utilização de inibidores de hidratos. Como mencionado anteriormente, eles podem ser classificados em termodinâmicos, cinéticos ou anti-aglomerantes, sendo estes dois últimos também referidos como inibidores de baixa dosagem.

A ação de cada um dos inibidores mencionados acima foi descrita de forma resumida e pode ser observada na Figura 7 a seguir (FROSTMAN, 2000).



Figura 7 – Diferentes ações de inibidores de hidratos. Fonte: Adaptado de Frostman (2000).

II.2.1 – Inibidores Termodinâmicos

A inibição termodinâmica pode ser alcançada ao se aquecer o sistema além da temperatura de formação de hidratos a uma dada pressão, utilizar um isolamento para evitar que a temperatura caia na zona vulnerável, despressurizar o sistema ou injetar substâncias químicas inibidoras (PAEZ et al., 2001), sendo esta última a mais comumente adotada.

Os Inibidores Termodinâmicos são normalmente líquidos pouco voláteis que estabelecem interações atrativas com a água em fase líquida, reduzindo o Potencial Químico da mesma nesta fase que, por VLE (Equilíbrio Líquido-Vapor), implica na redução do Potencial Químico da água em fase vapor. Isto desloca o Equilíbrio SVE (Equilíbrio Sólido-Vapor) do Hidrato para a Esquerda na Equação (1) abaixo. Consequentemente, o Potencial Químico da H₂O é reduzido, estabilizando-a na fase líquida e deslocando a curva de formação de hidratos para menores temperaturas e maiores pressões (CHANDRAGUPTHAN, 2011).



Figura 8 – Exemplo de ação de inibidor termodinâmico. Fonte: Gupta (2012)

Com a presença de Inibidor Termodinâmico, a equação de equilíbrio químico de formação do hidrato força a reação mencionada a ser deslocada no sentido reverso, destruindo o hidrato sólido e formando água líquida (absorvida pela fase líquida do Inibidor) e gás como mostrado na Equação (1) a seguir:

$H_2O + Gas \leftrightarrow Hidrato$

(1)

Atuando neste mecanismo de inibição da formação de hidratos estão os alcoóis, glicóis e alguns eletrólitos sob a forma de soluções concentradas. Nos alcoóis atualmente, o metanol e o etanol têm sido utilizados. Nos glicóis, monoetileno-glicol, dietileno-glicol, trietileno-glicol e propileno-glicol têm sido os mais amplamente empregados (DEMIRBAS, 2010; RIAZ et al., 2011). Para o controle da formação de hidratos, os inibidores termodinâmicos são injetados nas linhas de processamento (linhas submarinas, *pipelines*, cabeça de poço, etc), quebrando as ligações de pontes de hidrogênio nos hidratos (isto é, fundindo-os) e estabelecendo competição pelas moléculas de água (CHANDRAGUPTHAN, 2011). Esta operação deve ser bem controlada e monitorada, pois o próprio inibidor poderá promover a formação de incrustações, no caso de inibidores do tipo eletrólitos (NaCl, por exemplo) que poderão precipitar sais sólidos indesejáveis.

Dentre as vantagens de inibidores termodinâmicos, podemos citar sua grande eficiência, histórico e experiência comprovadas. Já em relação às desvantagens, podemos citar as suas concentrações relativamente altas em comparação com outros tipos de inibidores e perdas por volatilidade (no caso de álcoois como o metanol e etanol) (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

Por várias décadas, o MEG e o metanol têm sido os compostos químicos primários injetados em ambiente *offshore* para inibir a formação de hidratos nos dutos de produção de óleo e gás e facilidades relacionadas. Em projetos onde a inibição é apenas requerida temporariamente ou esporadicamente, o metanol é bem adequado por ser um inibidor de hidrato efetivo. A quantidade total de inibidor utilizada em tais casos não é suficiente para justificar o custo de uma planta de recuperação e, portanto, a perda completa do químico de injeção é antecipada (NAZZER e KEOGH, 2006).

A seguir serão detalhadas as principais características dos dois principais inibidores de modo a explicitar suas vantagens e desvantagens.

II.2.1.1 – MEG vs. Metanol

O monoetileno-glicol (MEG) é um álcool com dois grupos hidroxila (diol) e também é largamente utilizado como um anti-congelante automotivo e em tubulações domésticas de aquecimento nos países frios. Na sua forma pura, é um composto inodoro, incolor, xaroposo líquido e com um sabor doce. O MEG, por si só, possui baixa toxicidade, mas ele produz metabólitos tóxicos no organismo humano quando ingerido, absorvido pela pele ou inalado, metabólitos estes que podem ser letais. Além disso, é estável sob condições normais de uso e estocagem (YUE et al., 2012).

.OH

Figura 9 - Estrutura do MEG

Fórmula molecular	$C_2H_4(OH)_2$
Massa molar	62,07 g/mol
Densidade (a 20° C)	1,1135 g/cm ³
Ponto normal de fusão	-13,0° C
Ponto normal de ebulição	197,6° C
Solubilidade em água	Solúvel em água em qualquer proporção

Tabela 1 - Propriedades físicas do MEG

Fonte: Yue et al. (2012)

Assim como o MEG, o metanol e o etanol contêm grupos hidroxila que, quando utilizados, se ligam por pontes de hidrogênio com as moléculas de água. A inibição de hidratos é tão maior quanto menor for o álcool, isto é, a inibição pelo metanol é maior do que a inibição por etanol que, por sua vez, é maior do que a inibição por iso-propanol, por exemplo.

As unidades de processamento de gás natural que são baseadas em gás natural liquefeito (LNG), onde há o processamento criogênico do gás explorado, não podem conter nenhuma quantidade de metanol, pois este possui ponto de congelamento (\approx -85°C) muito acima da temperatura habitual de plantas de LNG (\approx -160°C). Assim, o uso do metanol é completamente evitado nestes casos, ou um sistema de pré-tratamento para remoção do metanol do gás é necessário.

Além disso, alguns inibidores de corrosão são baseados em álcoois e o metanol adicionado pode dissolvê-los, fazendo com que alguns problemas inesperados de corrosão apareçam.

Por fim, o metanol é um contaminante indesejável em produtos hidrocarbonetos de venda, especialmente gases e líquidos que são destinados a processamentos de alto valor (por exemplo, produção de LNG, e produtos petroquímicos como etileno, propileno, butadieno etc). A título de informação, a quantidade permitida de metanol em nafta e condensados leves adquiridos por manufatureiros petroquímicos é tipicamente de 50 ppm ou menos. Uma quantidade acima desta pode desvalorizar o produto e esta situação pode ser evitada substituindo-se o metanol por MEG, devido à sua solubilidade muito menor em produtos hidrocarbonetos de venda (NAZZER e KEOGH, 2006).

Outro aspecto que favorece aos glicóis é que estes possuem um grupo hidroxila a mais do que os álcoois, possuindo assim maior chance de realizar ligação de hidrogênio com a água. Também possuem peso molecular maior, acarretando em menor volatilidade e consequentemente, sendo mais facilmente recuperáveis do que o metanol (CHANDRAGUPTHAN, 2011). Destaca-se também o fato dos pontos de ebulição entre água e MEG serem muito afastados, não formando azeótropos, o que implica em uma maior facilidade de separação entre eles.

A seguir, são levados em consideração alguns critérios, a fim de comparar as principais características destes inibidores.

Custo do produto químico

O preço do metanol por galão é mais barato que o do MEG, apesar de seu preço variar significativamente. Porém, as perdas de metanol podem ter maior impacto no custo do produto químico. Atualmente, o preço F.O.B. do MEG é cerca de 875 USD/ton, enquanto que o do metanol é de 400 USD/ton (ALIBABA, 2014).

• Propriedades Físicas

A viscosidade do metanol é de pelo menos uma ordem de grandeza menor que a do MEG, assim reduzindo a queda de pressão por atrito e reduzindo a potência requerida pela bomba de injeção. O menor peso molecular do metanol permite que menores vazões mássicas de metanol sejam usadas, já que a depressão de temperatura de formação do hidrato é um fenômeno molar.

• Segurança

O metanol apresenta maiores riscos de segurança no manuseio e armazenamento em comparação com o MEG. Por exemplo, os *Flash Points* do metanol e do MEG são 52 e 232°F respectivamente.

Inibição da corrosão nas linhas de fluxo

Tipicamente, o MEG provê um maior grau de proteção à corrosão do que o metanol.

• Perdas por solubilidade

A perda por solubilidade de MEG no gás de venda é desprezível e a perda para a fase líquida hidrocarbônica é muito baixa. Dependendo de condições operacionais, a perda por solubilidade de metanol nos gases de venda pode ser muito alta.

• Inibição de parafinas

O MEG, se presente em quantidades suficientes em relação ao volume de condensado ou óleo, inibe a deposição de parafinas pela formação de uma fase de emulsão aquosa contínua. Tal fato não ocorre com o uso de metanol.

• Problemas Ambientais

Tanto o MEG quanto o metanol podem contribuir para a toxicidade da descarga de água produzida a bordo.

• Problemas downstream

Uma quantidade significativa de metanol pode ser perdida para as fases hidrocarbônicas, o que pode causar problemas para as refinarias e plantas de gás *downstream*. Para sistemas com glicol, não há quase nenhuma perda para a fase gasosa e a solubilidade do glicol em líquidos hidrocarbônicos é tipicamente de 1 a 2 ordens de grandeza menores que a do metanol.

Na Tabela 2 a seguir, as principais características dos inibidores termodinâmicos são resumidas a fim de comparação.

	MEG	Metanol
Preço	Mais caro	Mais barato
Perdas por volatilidade	Desprezível	Alta
Viscosidade (a 20° C)	21 cP	0,597 cP
Contaminação na fase gasosa	Desprezível	Alta
Corrosão	Apresenta benefícios a resistência à corrosão	Nenhum benefício
Periculosidade	Baixa	Alta

Tabela 2 – Comparação de características do MEG e Metanol

No presente estudo, adota-se o monoetileno-glicol (MEG) como inibidor de formação de hidratos. O MEG apresenta algumas vantagens quando comparado aos demais inibidores como metanol, dietileno-glicol (DEG) e trietileno-glicol (TEG), tal como o fato de ser facilmente recuperado, pois possui baixa solubilidade em hidrocarbonetos líquidos e, em comparação com o metanol, é muito menos inflamável, sendo um fator decisivo na escolha para ambientes *offshore*.

II.2.2 – Inibidores Cinéticos

Inibidores cinéticos são geralmente polímeros solúveis em água e reagem sinergicamente com glicóis e álcoois de alto peso molecular (ANDRADE, 2009).

Os Inibidores cinéticos não deslocam a curva de equilíbrio de formação de hidratos. Ao invés disso, eles diminuem a taxa na qual os hidratos se formam, prevenindo *plugs* por um período de tempo maior do que o tempo de residência de água livre na tubulação (CHANDRAGUPTHAN, 2011). Ou seja, eles se ligam à superfície do hidrato, retardando o crescimento e a nucleação dos cristais de hidrato.

Inibidores cinéticos atuam em períodos de tempo pré-determinados, dependendo basicamente de dois fatores (PEYTAVY et al., 2007):

- sub-resfriamento a que está exposto o fluido
- tempo de residência do fluido na zona de formação de hidratos.

Para uma determinada pressão, o sub-resfriamento é definido como a diferença entre a temperatura termodinâmica de formação de hidratos e a temperatura ambiente (por exemplo, a temperatura no fundo do mar). Este é a força motriz da cinética de formação de hidratos (PEYTAVY et al., 2007), ou seja, quanto maior for este sub-resfriamento, menor é a eficiência do inibidor. Além disso, existe uma temperatura na qual a formação de hidrato é quase instantânea, independentemente da quantidade de inibidor utilizada. Logo, um inibidor cinético é tão eficiente quanto maior for sua capacidade de retardar a formação de hidratos por um tempo maior do que o de permanência do fluido na zona de formação de hidratos (ANDRADE, 2009).

Como mencionado anteriormente, eles são classificados como inibidores de baixa dosagem e, portanto, são utilizados em baixas quantidades (cerca de 0,1 a 1% em peso na fase aquosa). Como vantagens deste tipo de inibidor, pode-se citar: baixo custo, baixos volumes, não ser nocivo ao meio ambiente, não ser tóxico e o seu desempenho não ser influenciado pela temperatura.

Como desvantagens, pode-se citar: sua ação só ocorre com sub-resfriamento relativamente baixo (cerca de 10° C), a sua ação por tempo limitado e a possível interação com outros inibidores químicos (de corrosão, por exemplo).

Os inibidores cinéticos mais utilizados são a poli (N-vinilpirrolidona) e seus copolímeros e a poli (N-vinilcaprolactana) (PAEZ et al., 2001), cujas estruturas estão ilustradas nas Figuras 10 e 11 a seguir.



Figura 10 – Inibidores cinéticos mais utilizados: (A) poli (N-vinilpirrolidona) e (B) poli (N-vinilcaprolactana).

Além destes, o copolímero formado pela combinação destas duas estruturas também é comumente utilizado, ilustrado na Figura 11 a seguir (PAEZ et al., 2001).



Figura 11 – Estrutura do copolímero de poli (N-vinilpirrolidona-co-N-vinilcaprolactana)

II.2.3 – Inibidores Anti-aglomerantes

Inibidores deste tipo geralmente são compostos químicos tensoativos (surfactantes) que não tem como objetivo prevenir a formação de hidratos, e sim dificultar sua aglomeração e formação de incrustações (CHANDRAGUPTHAN, 2011). Ou seja, permitem a formação de hidratos, mas impedem que se aglomerem de modo a evitar que os cristais fiquem grandes o suficiente para obstruir as linhas de fluxo, mas que sejam transportáveis como uma lama (KELLAND et al., 1995).

Os inibidores deste tipo permitem que se formem cristais de hidratos, mas os mantém pequenos e bem dispersos na fase óleo. Ao contrário dos inibidores cinéticos, estes podem ser utilizados em temperaturas de sub-resfriamentos mais altas, como de 23° C (ANDRADE, 2009).

Os anti-aglomerantes atuam pela emulsificação de hidratos em hidrocarbonetos líquidos. Assim, eles são conhecidos por funcionar apenas em sistemas com uma fase líquida de hidrocarbonetos contínua e, portanto, a sua eficiência é dependente do tipo de óleo/condensado, salinidade da água de formação e do corte de água (volume de água no sistema) (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

Desta forma, sua aplicação só é realizada em escoamentos multifásicos, contendo condensado de gás e óleo bruto, não sendo aplicável para poços exclusivos de gás naturais.

Eles também possuem sensibilidade a soluções salinas. O aumento da concentração de sais pode levar ao alcance do ponto de névoa do inibidor, comprometendo sua ação. No entanto, eles não sofrem influência significativa de temperaturas e pressões extremas, tornando isto um ponto favorável (ANDRADE, 2009).

Este tipo de inibidor apresenta ainda algumas desvantagens, tais como: relativo alto custo por unidade de volume, apresenta toxicidade e pode ser necessária uma quebra prévia da emulsão água-óleo.

Exemplos de inibidores deste tipo estão mostrados nas Figuras 12 e 13 a seguir (PAEZ et al., 2001):



Figura 12 – Polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol



Figura 13 – Copolímero de Etileno diamina dibloco de PO-EO

II.3 – Formas de Recuperação de MEG

Como mencionado anteriormente, o MEG deve ser injetado em certos locais de modo a inibir a formação de hidratos. Os pontos mais freqüentes de injeção dos inibidores são os poços de produção, a montante do "*choke*", linhas de transporte e correntes que serão submetidas à refrigeração.

Após a injeção do inibidor, é necessário o tratamento da corrente de MEG Rico (solução de MEG rica em água) de modo a realizar a sua recuperação e regeneração para posterior reutilização, gerando a corrente de MEG Pobre (solução de MEG pobre em água) e fechando, assim, o ciclo de operação do MEG.

Basicamente, a planta de MEG consiste em um sistema de pré-tratamento, onde a corrente de MEG Rico é pré-aquecida e despressurizada para remoção de hidrocarbonetos, seguida da regeneração de MEG e sua posterior reinjeção.

Um exemplo de sistema fechado de recuperação de MEG é ilustrado na Figura 14 a seguir.



Figura 14 – Sistema Fechado de Recuperação de MEG típico. Fonte: Adaptado de Seereeram (2009).

O sistema fechado de regeneração do MEG pode ser classificado como:

• Sistema de Regeneração Convencional

Apenas a água é removida, permanecendo em solução os sais e os compostos não voláteis, o que resulta no acúmulo destes no sistema.

• Processo Full Stream (Recuperação total)

Todo o MEG rico é evaporado a baixa pressão (0,1-0,2 bar), seguido de destilação para obtenção do MEG pobre nas especificações requeridas no processo. Os sais e os compostos não voláteis permanecem no evaporador e podem ser removidos por centrifugação e/ou sedimentação.

Processo Slip Stream

Este processo combina a regeneração convencional com um sistema de remoção de sais (recuperação à vácuo ou troca iônica). A taxa de remoção desta etapa é determinada pela concentração de sais permitida na corrente MEG pobre.

Na escolha do sistema de regeneração de MEG são avaliadas: a quantidade máxima de sal permitida na corrente MEG pobre, o consumo/perda de MEG, problemas com corrosão e a precipitação e acúmulo de sais (sulfatos e carbonatos associados a cátions divalentes, ex: Ca⁺², Fe⁺²) (BRUSTAD et al., 2005), além da taxa de água de formação do poço.

II.3.1 – Processo Tradicional

O processo tradicional convencional simplesmente ferve a água contida na corrente de MEG Rico para produzir a corrente de MEG Pobre reconcentrado. Este processo geralmente funciona bem quando não há água de formação presente. No entanto, uma vez que a água de formação aparece, há uma mudança na quantidade de sais e outras substâncias dissolvidas no MEG Rico. Estes sais não são voláteis, logo se acumulam no MEG até a saturação. Partículas de cloreto de sódio e de outros compostos (carbonatos, óxidos, sulfetos, etc.) que precipitam podem obstruir os filtros e trocadores de calor, resultando em deterioração da capacidade, paradas frequentes, corrosão e altas perdas de glicol por degradação térmica (NAZZER e KEOGH, 2006).

Este é um processo simples, como pode ser observado no fluxograma da Figura 15 a seguir, que ilustra o fluxograma de *Kollsnes*.



Figura 15 – Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG. Fonte: Adaptado de Sandengen (2012)

A incrustação tem início nas superfícies aquecidas e no ponto de injeção. Isto causa problemas operacionais e necessidade de limpeza do sistema, o que resulta em paradas frequentes (AKER SOLUTIONS, 2010).

A Figura 16 a seguir ilustra uma situação em que ocorrem incrustações em um trocador de calor, devido ao acúmulo de sais no MEG Rico.



Figura 16 – Ilustração de deposição de sais em um trocador de calor, devido ao seu acúmulo no MEG Rico

Os principais equipamentos do sistema convencional de regeneração de MEG são um refervedor, trocadores de calor e uma coluna de destilação. Como este sistema não remove os sais, o seu uso em plataformas é limitado, pois não atende a uma produção contínua de água de formação oriunda de um poço de produção.

A Statoil/Gassco kollsnes, Shell/Mensa e Total South Pars são algumas das empresas que utilizaram este sistema.

Na Statoil/Gassco Kollsnes o sistema começou a ser operado em 1996. Ainda na plataforma Troll ocorre a separação da água de formação para então o MEG ser injetado e percorrer os dutos (68 km X 36", multifase gás/condensado) até a planta *onshore* (Kollsnes). Muitos problemas foram enfrentados pela empresa tais como o acúmulo de sais na planta *onshore* logo no início da operação, incrustações nos trocadores de calor e na coluna de destilação, e alta taxa de corrosão. Desta forma, algumas medidas foram tomadas como a revisão do programa de prevenção à corrosão dos dutos, uma unidade de troca iônica foi instalada para remoção dos sais e também centrífugas de alta velocidade para extrair os anticorrosivos e os carbonatos. Entretanto, devido às deposições, o sistema foi descontinuado.

A Shell, no campo de Mensa, selecionou o MEG para o controle da formação de hidrato e desidratação. Muitos problemas ocorreram na planta de regeneração como

incrustação, precipitação e entupimento. Uma produção inesperada de condensado resultou na formação de uma emulsão com MEG. Os problemas se propagaram até as linhas de injeção de MEG causando o entupimento (formação de *plugs*) nas linhas submarinas.

Uma mistura de MEG e MDEA foi utilizada pela South Pars em dutos com 109 km de extensão e 32" de diâmetro, onde o MDEA tem a função de aumentar o pH impedindo a corrosão. Mesmo sem a presença de água de formação, houve depósito salino em colunas, trocadores de calor e tubulações. A alta concentração de Ca⁺² no sistema de regeneração de MEG, oriunda dos fluidos de completação do poço, foi apontada como a causa das deposições.

Diante de todos esses fatos, percebe-se que esse processo não é capaz de garantir boas condições operacionais e que sejam favoráveis ao uso continuado, não sendo uma boa opção a médio e longo prazo.
II.3.2 – Processo Full Stream (Recuperação Total)

De forma geral, este processo é descrito pelo diagrama de blocos mostrado na Figura 17.



Figura 17 – Diagrama de blocos do Processo Full Stream. Fonte: Adaptado de Aker Solutions (2009)

Este processo basicamente consiste em uma solução de MEG rica contaminada com sal fluindo para um vaso de separação de flash operando a vácuo (pressões reduzidas), onde ele instantaneamente vaporiza quando misturado a um licor-mãe aquecido reciclado. A corrente inteira, excluindo os sólidos dissolvidos e suspensos, é vaporizada e flui em direção a uma coluna de destilação convencional para ser separada em água limpa e MEG pobre reconcentrado limpo (NAZZER e KEOGH, 2006).

O separador Flash opera a vácuo para garantir menores temperaturas de operação, evitando assim a degradação térmica do MEG, além de ser uma condição favorável em ambientes *offshore*. Os sais cristalizam na fase líquida e podem ser separados por centrífugas, por exemplo. O sistema ainda conta com um trocador de calor e uma coluna de destilação que também opera a vácuo, de onde o MEG pobre sai na especificação necessária para a reinjeção.

O fluxograma da Figura 18 a seguir ilustra o processo de recuperação total utilizado na planta de Snohvit, após uma primeira pré-remoção de água em uma coluna de destilação (não ilustrada).



Figura 18 – Fluxograma do Processo Full Stream de Recuperação de MEG. Fonte: Adaptado de StatoilHydro (2008)

Primeiramente, a solução de glicol é parcialmente desidratada em uma coluna de destilação (não mostrado na Figura acima). O glicol concentrado recolhido no nível do refervedor é colocado sob vácuo para vaporizar a corrente e precipitar os sais. No conceito Full Stream, todo o MEG rico entra na parte de recuperação, sendo que todo o MEG rico é evaporado por ebulição a vácuo e todos os sais são removidos. O MEG rico evaporado é então reconcentrado por meio de retificação a vácuo, sendo a água separada como produto de topo desta retificação.

O processo Full Stream é adequado para a produção com alta carga de sólidos, ou em casos em que grande quantidade de água de formação é esperada no início da exploração do campo. Todavia, o processo possui limitação no que diz respeito às capacidades. Isto implica em trens de recuperação de MEG em paralelo para a manipulação de grandes volumes. Além disso, o processo também é altamente exigente em energia, já que todo o MEG e a água precisam ser evaporados (AKER PROCESS SYSTEMS AS., 2010).

A pressão de operação geralmente é definida e mantida a um valor fixo, de modo a manter as temperaturas de processo baixas o suficiente para evitar a degradação térmica do MEG. Já a temperatura de operação pode flutuar livremente dentro de certa faixa definida pela pressão de operação e pela concentração do MEG na alimentação. Devido à estabilidade inerente do processo, não há necessidade de ação por parte dos operadores para controlar o sistema quando o conteúdo de MEG na alimentação varia dentro da faixa permitida (NAZZER e KEOGH, 2006). A Figura 19 a seguir ilustra um exemplo de faixas operacionais para estes parâmetros.



Figura 19 – Faixa típica de operação para pressões e temperaturas de operação. Fonte: Adaptado de Nazzer e Keogh (2006).

A empresa Aker solutions desenvolveu uma planta de recuperação total de MEG através da sua divisão Kvaerner Process Systems (KPS). Esta planta encontra-se em operação e construção em alguns locais (SØRLI, 2010):

- Åsgard B, Noruega, Statoil, início da operação: 2000
- Shah Deniz, Azerbaijão, BP, início da operação: 2006
- Ormen Lange, Noruega, Shell, início da operação: 2007
- Britannia Satellites, Reino Unido, ConocoPhillips, início da operação: 2008
- KG-D6, Índia, Reliance, início da operação: 2009
- Cidade de Santos FPSO, Brasil, MODEC/Petrobras, início da operação: 2010
- Pluto, Austrália, Woodside, início da operação: 2010
- Troll/Kollsnes, Noruega, Statoil (apenas regeneração)

- Gorgon/Jansz, Austrália, Chevron, início da operação: 2013
- Tamar, Noble Energy, início da construção: 2010/2011

II.3.3 – Processo Slip Stream

Este processo é ilustrado de maneira geral no diagrama de blocos da Figura 20 a seguir.



Figura 20 – Diagrama de blocos do Processo Slip Stream. Fonte: Adaptado de Aker Solutions (2009)

Este sistema combina o sistema convencional com uma unidade de remoção de sais. A principal vantagem deste sistema é o reuso dos inibidores e agentes estabilizadores de pH que, no sistema de Recuperação Total, são removidos juntamente com os sais. Outra vantagem é a redução em termos energéticos quando comparado com o sistema de Recuperação Total, o que acarreta em menor investimento.

Este arranjo é aplicado para taxas de água de formação baixas a intermediárias. A principal desvantagem do sistema Slip Stream é o acúmulo de partículas sólidas e sais. Como estas partículas são geradoras de corrosão, sais precipitados da água de formação e fluido de completação, ao longo do tempo, podem causar danos nos equipamentos e tubulações.

A concentração total de sais no MEG Pobre deve, portanto, ser mantida abaixo de um limite máximo para que não ocorra precipitação e seja aceitável para o processamento *sub-sea* (AKER PROCESS SYSTEMS AS., 2010).

A presença de carbonatos e sulfatos tem sido um problema, pois diminui a eficiência da recuperação do MEG (aumento de densidade, viscosidade e ponto de ebulição). A planta de Ormen Lange (Norsk Hydro-Norway), que utiliza o arranjo Slip

Stream, foi projetada para que a precipitação do CaCO₃ e do FeCO₃ ocorra nos tanques de MEG rico em processo *upstream*, antes dos *reboilers*. O tempo de retenção é elevado nos tanques para que ocorra a precipitação e a temperatura em torno de 80°C aumenta a velocidade de sedimentação. A lama formada é removida nas manutenções programadas e passa por posterior tratamento.

A Figura 21 a seguir ilustra um exemplo de um sistema de recuperação de MEG utilizando o Processo Slip Stream.



Figura 21 – Ilustração de processo Slip Stream. Fonte: Adaptado de Petrobras (2007).

Como se pode observar, após um primeiro tratamento de remoção de água, apenas parte da corrente de MEG Rico é tratada (Fração Slip), enquanto que a outra permanece não tratada. A concentração total de sal no MEG Pobre do loop deve, portanto, estar abaixo de certo limite máximo de saturação e que seja aceitável para o processamento submarino. Este processo Slip Stream é mais eficaz em termos de uso de energia, já que a corrente de MEG Rico é parcialmente tratada, requerendo menos energia para vaporizar a corrente que é de fato vaporizada.

II.4 – Situação Mundial

Este capítulo busca, de forma breve, mapear e descrever os principais campos onde é requerida a inibição de hidratos e as estratégias para a sua inibição em diversos locais do mundo.

II.4.1 – Situação no Brasil

No Brasil, as reservas provadas totais de gás natural do país totalizam 459,4 bilhões de m³ e estão localizadas majoritariamente no mar. Em relação à distribuição regional, os estados do Rio de Janeiro, do Espírito Santo e de São Paulo concentram 76,9% das reservas provadas (GALOPPI et al., 2013). Assim como as reservas, a produção de gás natural também é concentrada no mar.

Quanto à estratégia de inibição de hidratos, as plataformas de Mexilhão, FPSO Cidade de São Matheus, FPSO Cidade de Niteroi, P53 e P51 utilizam o sistema de injeção de MEG na cabeça dos poços e possuem uma unidade de recuperação de MEG em suas plataformas.

Em julho de 2008, o Projeto Mexilhão entrou em fase final de montagem dos módulos de processamento de gás com a chegada do módulo de Recuperação de MEG, fornecido pela Cameron-Petreco Process Systems ao Estaleiro Mauá S.A., empresa contratada pela Petrobras para construção da plataforma de Mexilhão.

A Figura 22 a seguir ilustra o módulo de recuperação de MEG utilizado na plataforma de FPSO Cidade de Santos.



Figura 22 – Módulo *offshore* de Recuperação de MEG fornecido pela empresa Aker Solutions em Cidade de Santos. Fonte: Aker Solutions (2010)

II.4.2 – Situação nos EUA

Nos Estados Unidos, a maior parte das reservas de gás natural é de origem *onshore*, e a principal fonte é a de gás de xisto (*shale gas*).

O gás de xisto é um gás natural que se encontra preso dentro de formações rochosas (xisto). O gás de xisto se tornou uma fonte cada vez mais importante de gás natural nos Estados Unidos desde o início deste século, e o interesse se espalhou para o restante do mundo. Em 2000, o gás de xisto fornecia apenas 1% da produção de gás natural dos EUA, enquanto que em 2010, este valor foi superior a 20% e é previsto pelo governo dos Estados Unidos que até 2035, 46% do fornecimento de gás natural dos Estados Unidos que até 2035, 46% do fornecimento de gás natural dos Estados Unidos seja originário do gás de xisto (STEVENS, 2012).

Já o Golfo do México americano é a principal reserva *offshore* em águas profundas. O governo dos EUA classifica a perfuração em profundidades de água maiores do que 152m como em águas profundas e, por esta definição, há aproximadamente 600 poços em águas profundas no Golfo do México (TANKERSLEY, 2010).

No Golfo do México americano, o metanol tradicionalmente foi utilizado como o inibidor de hidratos. O metanol era injetado em Camden Hills na linha leste e em Aconcágua na linha oeste para evitar a formação de hidratos, na quantidade de 1,5 barris de metanol/barril de água produzida na tubulação, mantendo uma temperatura de sub-resfriamento de 40°F. A recuperação de metanol era obtida por destilação na plataforma do tipo "perna fixa" Estação Canyon, com a finalidade de reciclar para o ponto de injeção na Camden Hills (SLOAN, 2005). No entanto, esforços foram feitos para substituir o metanol por inibidores de hidratos de baixa dosagem alternativos e, atualmente, esta é a opção utilizada para os poços do Golfo do México americano.

II.4.3 – Situação na União Europeia

Na União Europeia, os poços de maior relevância são encontrados na Noruega. Os campos principais da Noruega serão descritos a seguir.

O campo de Ormen Lange está localizado no mar da Noruega a aproximadamente 130 km de sua costa oeste. As reservas de gás natural cobrem uma área geográfica de cerca de 10 km por 40 km com profundidades de água que variam de 850 a 1.100 m. Além disso, o fundo do mar é muito irregular, com um solo variando de rocha dura para argila mole (BASHIR et al., 2010).

A Figura 23 a seguir ilustra o campo de Ormen Large, onde é possível perceber as irregularidades de seu relevo.



Figura 23 – Campo de Ormen Lange. Fonte: Gupta (2012)

Devido à sua baixa temperatura no fundo do mar (temperaturas até mesmo abaixo de 0°C), há um risco muito elevado de formação de gelo e hidratos nas tubulações.

Assim, a estratégia global de prevenção de hidrato neste campo é o de minimizar o risco da operação na região de formação de hidratos utilizando, para alcançar este objetivo, a injeção contínua de MEG em todos os poços. A planta de recuperação de MEG, no arranjo projetado para este poço, é localizada em ambiente *onshore*.

Destaca-se também o campo de Troll, um campo de óleo e gás natural localizado no Mar do Norte, a 85 km ao noroeste de Bergen. Este campo é primariamente um campo de gás natural e um dos maiores do Mar do Norte, concentrando cerca de 60% das reservas norueguesas de gás. A profundidade de água neste campo é cerca de 300m (BASHIR et al., 2010). Neste campo, a injeção de MEG também foi adotada como a forma para inibição de hidratos.

Pode-se citar também o campo de Snøhvit, situado no Mar de Barents a cerca de 140 km da costa nordeste da Noruega. A produção é enviada através de dutos de 144 km de distância para plantas de recebimento e liquefação localizadas na ilha de Melkøya. Assim, a grande distância para o sistema de controle *onshore* representa um grande desafio a ser superado, e o MEG é injetado para inibir a formação de hidratos nas tubulações (BASHIR et al., 2010).

Além dos campos mencionados, destaca-se também o campo de Kristin, cujo sistema de prevenção de hidrato ainda é uma área ativa de pesquisas. No plano de desenvolvimento inicial do campo estava inclusa a aplicação de aquecimento elétrico direto, em conjunto com o uso de metanol. Porém, os desenvolvedores mudaram o sistema de metanol para MEG, devido ao caráter do metanol de desgastar os equipamentos de produção, o que poderia causar problemas de segurança (JAN et al., 2004).

Capítulo III – Implementação HYSYS dos Fluxogramas

III.1 – Premissas dos Processos

Buscou-se utilizar, através de investigações, valores típicos de vazões reportados na literatura e/ou em plantas reais. Além disso, as seguintes premissas foram adotadas:

- Poço produtor exclusivamente de gás natural;
- Simulação engloba apenas a corrente composta por água, MEG e sal após os prétratamentos mencionados;
- O componente salino não é representado na simulação;
- Composição do MEG rico a ser tratado (em peso): 55% água + 45% MEG;
- Vazão da corrente a ser tratada: 100 toneladas/dia de MEG Rico;
- Temperatura de alimentação: 25°C;
- Corrente de MEG Pobre exportada a 10 bar e 80°C;
- Especificação da corrente de água tratada: mínimo de 99,99% em mol de água;
- Pressão de operação do Vaso Flash e da coluna que operam a vácuo de 0,2 bar;
- Fração "Slip" do processo Slip Stream: 50%.
- Resfriadores são concebidos como trocadores de calor com água do mar como água de resfriamento;
- Energia de utilidades quentes oriunda de eletricidade;
- Pacote termodinâmico utilizado na simulação: pacote de glicóis disponibilizado no próprio software HYSYS, recomendado para soluções de glicóis e água;
- *Approach* mínimo de temperatura nos trocadores de calor: 10°C.

III.2 – Processo Tradicional de Recuperação de MEG

Conforme visto no capítulo anterior, este processo consiste no uso de apenas uma coluna de destilação atmosférica para remoção de água do MEG Rico, um *reboiler* e trocadores de calor para ajuste das temperaturas desejadas das correntes.

Utilizou-se, em todos os casos, uma coluna de destilação atmosférica onde o condensador é um trocador de calor em que a corrente de entrada da coluna é utilizada como fluido frio no trocador de calor. Isto é, a corrente de entrada é pré-aquecida no condensador antes de entrar na coluna. A figura a seguir ilustra o esquema proposto.



Figura 24 - Esquema proposto para o condensador da coluna de destilação

Nas Figuras 25 e 26 a seguir, estão ilustradas as implementações da coluna de destilação e de todo o processo em ambiente HYSYS.



Figura 25 – Detalhes da configuração da Coluna de Destilação



Figura 26 - Fluxograma do Processo de Recuperação Tradicional

Como se pode observar, o fluxograma é simples, onde a corrente "MEG Rico" é alimentada na coluna de destilação T-100, gerando água pura como produto de topo (≥99,99% em mol de água) e a corrente "2" como produto de fundo.

A corrente "2", correspondente à corrente de MEG Pobre, deve atingir a pressão de 10 bar e ser resfriada à temperatura de 80°C. Isto é feito por meio da bomba P-100 e do trocador de calor E-100 ilustrados no fluxograma acima. Por fim, chega-se à corrente "MEG Pobre" nas especificações do projeto.

As Tabelas 3 e 4 a seguir ilustram as propriedades físicas relevantes das principais correntes, bem como suas composições. A Tabela 5 representa o consumo energético no processo. A concentração final de MEG na corrente "MEG Pobre" é de 85,81% em peso.

Parâmet	ros	MEG Rico	MEG Rico Pre Aq	To Reboiler	Boilup	To condenser	Reflux	Refluxo (Líquido)
Fração de v	apor	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,8281	0,0000
Temperatur	a (°C)	25,00	88,00	107,3	133,0	98,55	98,50	98,50
Pressão (b	oar)	1,00	0,95	1,00	1,00	0,96	0,96	0,96
Vazão mo (kgmol/l	olar h)	157,4	157,4	179,3	131,9	132,8	132,8	22,84
Vazão más (kg/h)	ssica	4167	4167	4944	2759	2393	2393	411,6
Composição	MEG	45,00	45,00	48,85	19,58	0,01	0,01	0,06
(% peso)	Água	55,00	55,00	51,15	80,42	99,99	99,99	99,94

Tabela 3 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Tradicional

Parâmet	ros	MEG Rico	Água vapor	Água para descarte	2	3	MEG Pobre
Temperatur	•a (°C)	25,00	98,50	35,00	133,0	133,2	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,96	0,91	1,00	10,05	10,00
Vazão mo (kgmol/	olar h)	157,4	110,0	110,0	47,42	47,42	47,42
Vazão mássica (kg/h)		4167	1982	1982	2185	2185	2185
Composição	MEG	45,00	0,00	0,00	85,81	85,81	85,81
(% peso)	Água	55,00	100,00	100,00	14,19	14,19	14,19

Tabela 4 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Tradicional

Tabela 5 - Relatório de Consumo Energético pelo Processo Tradicional

Consumo Energético	Qref1	Qbomba	Qtotal
(kJ/h)	5,879x10 ⁶	2605	5,881x10 ⁶
(kW)	1633	0,7236	1633,72

III.3 – Processo Full Stream de Recuperação de MEG

A Figura 27 a seguir ilustra a representação do processo Full Stream em ambiente HYSYS.

A coluna de destilação T-100 é atmosférica e apresenta a mesma configuração do caso do Processo Tradicional, em que a corrente "MEG Rico" é pré-aquecida no condensador da coluna. Porém, neste caso, esta coluna tem a função apenas de remover parte da água contida na corrente "MEG Rico".

A corrente "2", produto de fundo, passa pela válvula VLV-100 para efetuar a redução de pressão a 0,2 bar (corrente "3"). Esta corrente é então pré-aquecida antes de ser encaminhada para o tanque de flash que opera a baixa pressão V-100 para a remoção do sal. Apesar do sal não estar sendo representado por nenhum componente nesta simulação, pode-se conceber sua eliminação em conjunto com a corrente líquida do fundo do vaso. O calor necessário a ser fornecido para o tanque flash V-100 pode ser estimado como o calor necessário apenas envolvido com a vaporização do MEG e da água na alimentação.

Para estimar este fluxo de energia, utilizou-se o bloco lógico de ajuste "ADJ-1". O bloco de ajuste tem a finalidade de estimar uma variável com base na alteração de outra. Neste caso, alterou-se a corrente de energia "Qflash" de modo que a vazão da corrente "Liquido (sal)" fosse próxima de zero, ou seja, toda a corrente da alimentação fosse vaporizada.

A corrente de vapor "MEG e H2O vapor" que deixa o vaso V-100 é então encaminhada para uma coluna de destilação T-101 operando a vácuo para remoção final de água e consequente produção do MEG Pobre.

Ressalta-se que o condensador da coluna T-101 deve ser parcial, de modo a possibilitar a operação em vácuo (0,2 bar). Para representar a bomba de vácuo, o compressor K-100 é utilizado, operando com o vapor de água (produto de topo da coluna T-101), com uma razão de compressão de 6,25 (de 0,16 bar para 1 bar) e consequentemente uma alta temperatura para o gás comprimido. Porém, não é necessária a adição de resfriadores ou compressores em série, visto que, na realidade, trata-se de um compressor especial que já opera com certo sistema de resfriamento (bomba de vácuo).

Para fins de simulação, é representado neste trabalho um compressor normal operando com esta razão de compressão e sem o uso de *intercoolers*.

Por fim, a corrente "5", produto de fundo da coluna T-101, é encaminhada para a bomba P-100 e para o resfriador E-103 para ajuste da pressão e da temperatura de projeto. Ao final do processo, a corrente de MEG Pobre possui uma concentração de MEG de 90,95% em peso.

Parâmet	ros	MEG Rico	MEG Rico Pre Aq	To Reboiler	Boilup	To condenser	Reflux	Refluxo (Líquido)
Fração de v	apor	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,7540	0,0000
Temperatur	a (°C)	25,00	88,00	105,4	113,3	98,23	98,21	98,20
Pressão (l	oar)	1,00	0,95	1,00	1,00	0,96	0,96	0,96
Vazão mo (kgmol/	olar h)	157,4	157,4	185,2	97,74	92,84	92,84	22,84
Vazão más (kg/h)	ssica	4167	4167	4725	1820	1673	1673	411,5
Composição	MEG	45,00	45,00	41,44	4,57	0,00	0,00	0,02
(% peso)	Água	55,00	55,00	58,56	95,43	100,00	100,00	99,98

Tabela 6 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Full Stream



Figura 27 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo Full Stream

Parâmetr	cos	MEG Rico	Água vapor	Água para descarte	2	3	4	MEG e H2O vapor	Agua pura 2	Vapor baixa pressão	Vapor a Patm	5	6	MEG Pobre
Temperatur	a (°C)	25,00	98,20	35,00	113,3	72,14	110,0	125,4	55,31	55,31	296,7	95,15	95,32	80,00
Pressão (b	oar)	1,00	0,95	0,90	1,00	0,20	0,20	0,20	0,16	0,16	1,00	0,20	10,05	10,00
Vazão mo (kgmol/l	olar h)	157,4	70,00	70,00	87,42	87,42	87,42	87,41	45,35	1,500	1,500	40,56	40,56	47,42
Vazão más (kg/h)	sica	4167	1261	1261	2906	2906	2906	2905	816,9	27,02	27,02	2061	2061	2185
Composição	MEG	45,00	0,00	0,00	64,53	64,53	64,53	64,52	0,00	0,00	0,00	90,95	90,95	90,95
(% peso)	Água	55,00	100,00	100,00	35,47	35,47	35,47	35,48	100,00	100,00	100,00	9,05	9,05	9,05

Tabela 7 - Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Full Stream

Tabela 8 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Full Stream

Consumo Energético	Qref1	Qflash	Qbomba	Qheater	Qcompressor	Qtotal
(kJ/h)	$4,128 \times 10^{6}$	$1,442 \times 10^{6}$	2612	2,763x10 ⁶	$1,258 \times 10^4$	8,348x10 ⁶
(kW)	1147	400,7	0,7255	767,5	3,495	2319,42

III.4 – Processo Slip Stream de Recuperação de MEG

A Figura 28 a seguir ilustra a representação do processo Slip Stream em ambiente HYSYS.

Assim como nos casos anteriores, a coluna de destilação T-100 é atmosférica e apresenta a mesma configuração com integração no condensador. E assim como no caso Full Stream, esta coluna tem a função apenas de remover parte da água contida na corrente MEG Rico.

A corrente "2", produto de fundo é dividida no divisor "TEE-100" de modo a proporcionar a corrente "Slip Stream", característica do processo. Deste modo, uma parte da corrente de alimentação não tem seus componentes salinos removidos enquanto a outra tem destino para a remoção de sais.

A corrente "Slip Stream" tem destino semelhante ao da corrente "2" do processo Full Stream. Ela passa pela válvula VLV-100 para efetuar a redução de pressão para 0,2 bar (corrente "3"), sendo pré-aquecida antes de sua entrada no tanque de flash que opera a baixa pressão V-100, utilizando o mesmo artificio do bloco de ajuste "ADJ-1" para estimar o fluxo de energia necessário no tanque flash. Analogamente, é gerada uma corrente de vapor "MEG e H2O vapor" deixando o vaso V-100 e que alimenta a coluna de destilação T-101 para remoção de água. A coluna T-101 apresenta o mesmo tipo de condensador parcial para possibilitar a baixa pressão da coluna, utilizando um compressor como bomba de vácuo, de maneira análoga à descrita no processo Full Stream.

A corrente "5", produto de fundo da coluna T-101, é encaminhada para a bomba P-101 de modo a ajustar sua pressão para a pressão atmosférica e então ser misturada com a corrente "Não tratada" no vaso de mistura V-101. A corrente resultante desta mistura, corrente "7", é então bombeada pela bomba P-100 e resfriada no trocador de calor E-103 de modo a atingir as especificações de projeto.

Destaca-se o fato de, neste processo e nestas condições, a concentração de MEG na corrente MEG Pobre ser de 85,91% em peso.

Parâmetros		MEG Rico	MEG Rico Pre Aq	To Reboiler	Boilup	To condenser	Reflux	Refluxo (Líquido)
Fração de v	apor	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,8062	0,0000
Temperatur	ra (°C)	25,00	88,00	106,0	121,3	98,54	98,50	98,20
Pressão (l	oar)	1,00	0,95	1,00	1,00	0,96	0,96	0,96
Vazão mo (kgmol/	olar h)	157,4	157,4	183,1	120,7	117,8	117,8	22,84
Vazão mássica (kg/h)		4167	4167	4785	2330	2123	2123	411,6
Composição	MEG	45,00	45,00	43,74	9,36	0,01	0,01	0,04
(% peso)	Água	55,00	55,00	56,26	90,64	99,99	99,99	99,96

Tabela 9 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Slip Stream



Figura 28 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo Slip Stream

Parâmet	cos	MEG Rico	Água para des- carte	2	3	4	MEG e H2O vapor	Água pura 2	Vapor baixa pres- são	Vapor a Patm	5	6	Não tra- tada	7	8	MEG Pobre
Temperatur	a (°C)	25,00	35,00	121,3	80,26	110,0	132,5	55,31	55,31	296,7	127,8	127,9	121,3	124,2	124,3	80
Pressão (l	oar)	1,00	0,91	1,00	0,20	0,20	0,20	0,16	0,16	1,00	0,20	1,00	1,00	1,00	10,05	10,00
Vazão mo (kgmol/	olar h)	157,4	95,00	62,42	31,21	31,21	31,20	13,64	1,500	1,500	16,05	16,05	31,21	47,26	47,26	47,26
Vazão más (kg/h)	ssica	4167	1711	2455	1228	1228	1227	245,8	27,02	27,02	954,2	954,2	1228	2182	2182	2182
Composição	MEG	45,00	0,00	76,37	76,37	76,37	76,36	0,00	0,00	0,00	98,19	98,19	76,37	85,91	85,91	85,91
(% peso)	Água	55,00	100,00	23,63	23,63	23,63	23,64	100,00	100,00	100,00	1,81	1,81	23,63	14,09	14,09	14,09

 $Tabela \ 10 - Propriedades \ físicas \ relevantes \ das \ principais \ correntes \ do \ Processo \ Slip \ Stream$

Tabela 11 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Slip Stream

Consumo Energético	Qref1	Qflash	Qbomba1	Qbomba2	Qheater	Qcompressor	Qtotal
(kJ/h)	5,199x10 ⁶	8,885x10 ⁵	98,94	2581	6,828x10 ⁵	$1,258 \times 10^4$	6,79x10 ⁵
(kW)	1444	246,8	0,02748	0,7169	189,7	3,495	1884,74

Capítulo IV – Avaliação Econômica dos Processos

IV.1 – Dimensionamento dos principais equipamentos

O dimensionamento dos principais equipamentos foi realizado através das equações de projeto e critérios de acordo com TURTON et al. (2009) e pelo dimensionamento realizado pelo Software Aspen HYSYS, conforme pode ser visto em maiores detalhes a seguir.

Quanto à escolha do material dos equipamentos, em todos os processos foi utilizado aço inoxidável, por tratar-se de uma mistura de água e sal. A utilização de aço inoxidável duplex 2205 ou AISI 316L, ou de Liga Inconel 625, é adequada para as condições operacionais de um sistema de regeneração de MEG (MOUSSA et al., 2004; JOOSTEN et al., 2007).

• Coluna de destilação

As torres foram dimensionadas através do software Aspen HYSYS, a partir do número de estágios teóricos calculados e utilizando as seguintes premissas:

- Espaçamento entre os pratos: 2 ft (0,6096m)

- Tipo de prato: perfurado

Este dimensionamento é realizado considerando-se 100% de eficiência dos pratos, enquanto que, na realidade, esta eficiência é próxima de 50%. Para corrigir isto, a altura encontrada foi multiplicada por 2 e o diâmetro foi mantido.

• Bombas e Compressores

A partir da simulação em ambiente ASPEN HYSYS, é possível obter a potência do compressor ou da bomba. Para complementar as informações a respeito deste equipamento, é possível determinar o seu tipo, de acordo com o gráfico da Figura 29.



Figura 29 – Carta de seleção de compressores e bombas. Fonte: Silla (2003)

• Trocadores de Calor

A partir da simulação no ambiente ASPEN HYSYS, é possível obter a carga térmica para cada trocador de calor. Para trocadores casco e tubos, a área é calculada pelo método LMTD (*Log Mean Temperature Difference*) a partir das seguintes equações:

$$Q = \dot{m_q} C p_q (T_{qe} - T_{qs}) = \dot{m_f} C p_f (T_{fs} - T_{fe}) \qquad \text{Equação (2)}$$

$$Q = UA\Delta T_{ln}$$
 Equação (3)

$$\Delta T_{ln} = \frac{\left[\left(T_{qe} - T_{fs} \right) - \left(T_{qs} - T_{fe} \right) \right]}{\ln \frac{\left(T_{qe} - T_{fs} \right)}{\left(T_{qs} - T_{fe} \right)}}$$
(configuração contracorrente) Equação (4)

Onde:

 \dot{m} = vazão mássica do fluido quente ou do fluido frio, [kg/h] Cp = capacidade calorífica do fluido quente ou do fluido frio, [kJ/kg °C] T = temperatura de entrada ou saída do fluido quente ou do fluido frio, [°C] U = coeficiente global de transferência de calor, [W/m².K] A = área de troca térmica, [m²]

Sendo assim, a partir de valores da literatura para U, é possível calcular a área de troca térmica. Na Tabela 12, encontram-se valores típicos para U utilizados nesse trabalho.

Tabela	12 – V	alores	Típicos	para o	Coeficiente	Global	de '	Transferência	de calor.	Fonte:
Adapta	do de C	ampbel	l, 1992							

Trocadores de calor casco e tubo									
Serviço	Coeficiente (W/m ² .K)	Média (W/m ² .K)							
Resfriador a água	965 - 1135	1050							
(Fluido 2: água)	705 1155	1050							
Condensador a água	395 - 455	425							
(cabeça da coluna)									
Refervedor	510 - 680	595							
(Fluido: Óleo quente)									

Todos os cálculos foram efetuados utilizando-se U de trocadores operando com ambos os fluidos sendo água, já que este é um valor conservativo em comparação ao U de água com soluções aquosas de MEG. Além disso, quando utilizado, o óleo quente teve atribuída como temperatura de entrada 140° C e, como temperatura de saída, 200° C.

• Vasos

Estes foram dimensionados a partir do software Aspen HYSYS® e pelo tempo de residência no líquido para o vaso de mistura, de modo a estar 50% cheio.

A razão típica de H/D (altura/diâmetro) é de 2,5 a 5. Em ambos os casos acima mencionados, foi utilizada a razão H/D = 3,5 e, no segundo caso, o tempo de residência do líquido utilizado foi de 1 min. As equações a seguir descrevem o equacionamento para o segundo caso.

Equação (5)

$$=2Q_{L}t$$

Onde:

V = volume do vaso (m³) $Q_L =$ vazão do líquido (m³/s)

V

t = tempo de residência (s)

Assim, a partir do volume e da razão H/D, são calculadas a Altura (H) e o Diâmetro (D).

IV.1.1 – Processo Tradicional

As tabelas a seguir ilustram o resultado do dimensionamento dos principais equipamentos deste processo.

Equinamento	Tino	D tubo (bor)	Decese (her)	Área de troca
Equipamento	про	P tubo (bar)	P casco (bar)	térmica (m ²)
E-100	Multitubular	1	1	18,837
Refervedor	Kettle	1	1	57.40
Coluna T-100	Active	1	1	57,40
E-101	Multitubular	1	1	48,60
E-102	Bitubular	1	1	1,31

Tabela 13 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Processo Tradicional

Tabela 14 - Dimensionamento da Coluna de Destilação - Processo Tradicional

Equipamento	N° de pratos	Tipo de prato	Altura da Coluna (m)	Diâmetro (m)
T-100	8	Perfurado	4,876	0,9144

Tabela 15 - Dimensionamento da Bomba - Processo Tradicional

Equipamento	Tipo	Potência (kW)
P-100	Alternativa	0,7236

IV.1.2 – Processo Full Stream

Equipamento	Tipo	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área de troca térmica (m^2)
E-100	Multitubular	1	1	18,85
Refervedor	Kattla	1	1	17.65
Coluna T-100	Keine	1	1	47,03
E-101	Multitubular	1	1	23,96
E-102	Multitubular	1	1	30,95
E-103	Bitubular	10	1	1,00
Condensador	Multitubular	1.0	0.2	100.00
Coluna T-101	mannabulai	1,0	0,2	100,00

Tabela 16 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Processo Full Stream

Tabela 17 - Dimensionamento da Coluna de Destilação - Processo Full Stream

Equipamento	N ^o de pratos	Tipo de prato	Altura da Coluna (m)	Diâmetro (m)
T-100	8	Perfurado	4,876	0,7620
T-101	8	Perfurado	4,876	1,067

Tabela 18 - Dimensionamento de Vasos - Processo Full Stream

Equipamento	Orientação	Pressão de operação (bar)	Volume (m ³)	Diâmetro (m)	Altura (m)
V-100	Vertical	0,2	3,337	1,067	3,734

Tabela 19 - Dimensionamento de Compressor e Bomba - Processo Full Stream

Equipamento	Tipo	Potência (kW)
K-100	Alternativo	3,5
P-100	Alternativa	0,7255

IV.1.3 – Processo Slip Stream

Equipamento	Tino	D tubo (bor)	Passa (bar)	Área de troca
Equipamento	Tipo	r tubo (bai)	r casco (bai)	térmica (m ²)
E-100	Multitubular	1	1	18,865
Refervedor	Kottlo	1	1	45.57
Coluna T-100	Actile	1	1	-3,57
E-101	Bitubular	1	1	6,39
E-102	Multitubular	1	1	41,98
E-103	Bitubular	10	1	1,12
Condensador	Multitubular	1.0	0.2	37.45
Coluna T-101	wannabala	1,0	0,2	57,75

Tabela 20 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Processo Slip Stream

Tabela 21 – Dimensionamento da Coluna de Destilação – Processo Slip Stream

Equipamento	N ^o de pratos	Tipo de prato	Altura da Coluna (m)	Diâmetro (m)
T-100	8	Perfurado	4,876	0,9144
T-101	8	Perfurado	4,876	0,7620

Tabela 22 – Dimensionamento de Vasos – Processo Slip Stream

Equipamento	Orientação	Pressão de operação (bar)	Volume (m ³)	Diâmetro (m)	Altura (m)
V-100	Vertical	0,2	1,216	0,7620	2,667
V-101	Vertical	1,0	0,066	0,289	1,013

Tabela 23 – Dimensionamento do Compressor e Bombas – Processo Slip Stream

Equipamento	Tipo	Potência (kW)
K-100	Alternativo	3,5
P-100	Alternativa	0,7169
P-101	Alternativa	0,027

IV.2 – Cálculo de CAPEX

O CAPEX (*Capital Expenditure*) está relacionado ao custo associado à construção de uma nova planta ou a modificações em uma planta já existente. Através da simulação dos fluxogramas do processo, foi possível obter os dados relativos às correntes de processo e, assim, foi possível realizar o dimensionamento dos principais equipamentos.

Segundo Turton et al. (2009), pode-se realizar a estimativa de CAPEX através de um fluxograma do processo, sendo necessário dimensionar os principais equipamentos da planta e a partir disso calcular o custo total dos equipamentos. Neste caso, não são levados em consideração custos relacionados à instrumentação, tubulação, algumas bombas (diagramas de elevação), dentre outros. Apesar de a acurácia esperada para este tipo de estimativa estar entre +40% e -25%, este tipo de estudo preliminar é útil para um estudo visando uma análise comparativa.

Para estimar o custo de um equipamento ou planta a partir de um já existente, é necessário atualizar o custo destes em relação à capacidade e ao ano de compra ou construção. Isto pode ser feito de acordo com as seguintes equações:

$$\frac{C}{C_{base}} = \left(\frac{A}{A_{base}}\right)^n \qquad \qquad \text{Equação (6)}$$

$$C_{atual} = C_{base}(\frac{I_{atual}}{I_{base}})$$
 Equação (7)

Onde:

C = Custo A = Variável relacionada à capacidade n = expoente de custo (0,3 a 0,84) I = Índice tabelado

Para atualizar-se a data, podem ser usados diversos índices para a indústria química que são descritos na literatura, como por exemplo, o "*Marshall and Swift Equipment Cost Index*", "*Nelson-Farrar refinery Construction Index*" e o "*Chemical Engineering Plant Cost Index*" (CEPCI). No presente trabalho, utiliza-se o CEPCI referente ao ano de 2013 – 566,8 (CHEMICAL ENGINEERING, 2014).

Para realizar estimativas de custo preliminares, podem-se utilizar custos base presentes na literatura de acordo com o tipo de equipamento. Um método para este tipo de estimativa é a Técnica de Guthrie, introduzida no final da década de 60 e reconhecida como a melhor para estimativa de CAPEX (TURTON et al., 2009). Este método calcula o custo em uma condição de referência e emprega fatores que dependem do tipo de equipamento específico, pressão do sistema e material de construção para corrigir este custo base (CB) e, assim, encontrar o custo nas condições do problema em questão, chamado de custo do módulo (CM).

A Tabela 24 a seguir representa os fatores que afetam o custo capital e que são levados em consideração quando se calcula o custo do módulo.

Fator : equipa	associado com a instalação do amento	Descrição
1. Cus	tos diretos do projeto	·
a.	Preço f.o.b. do equipamento (f.o.b. = free on board)	Custo do equipamento comprado no fabricante.
b.	Materiais necessários para instalação	Incluem todas as tubulações, isolamento térmico, suporte estrutural, instrumentação, e pintura associada ao equipamento.
c.	Mão de obra para instalar o equipamento	Mão de obra associada com a instalação do equipamento e materiais citados nos itens (a) e (b).
2. Cus	tos indiretos do projeto	
a.	Frete, seguro e impostos	Inclui todos os custos com transporte dos equipamentos e materiais para o local da planta e custos com seguro e impostos.
b.	Overhead de construção	Inclui todos os benefícios adicionais, tais como: férias, licença médica, aposentadoria, seguro desemprego, salários e despesas gerais com pessoal de supervisão.
c.	Custo com engenharia	Inclui salários e despesas gerais para engenharia e gestão de projetos.
3. Con	tingência e taxas	
a.	Contingência	Fator para cobrir circunstâncias imprevistas, tais como: perda de tempo devido a greves, pequenas mudanças no <i>design</i> e aumento de preços não previstos.
b.	Taxa da contratante	Esta taxa varia dependendo do tipo de planta e de uma variedade de outros fatores.
4. Inst	alaçoes auxiliares	
a.	Desenvolvimento local	Inclui a compra de terras, escavação do local,

Tabela 24 – Fatores que afetam o custo capital

	instalação de água, eletricidade e sistema de
	esgoto.
b. Prédios auxiliares	Inclui os escritórios de administração, salas de controle, armazéns e edifícios de serviços.
c. Utilidades e <i>Off-sites</i>	Envolve a estocagem de matéria-prima e de produto final, instalações para carga e descarga de produtos, todos os equipamentos necessários para fornecer as facilidades requeridas para o processo (por exemplo, água de refrigeração, geração de vapor, sistema de distribuição de combustíveis, entre outros).

Fonte: Turton et al. (2009).

A Equação (8) a seguir é utilizada para se calcular o custo do módulo de compressores, *drives*, turbinas e torres, levando em consideração os custos diretos e indiretos indicados na Tabela 24.

$$C_M = C_B F_M$$
 Equação (8)

Onde:

C_M: custo do módulo do equipamento

C_B: custo do equipamento nas condições base (equipamento fabricado de aço carbono e operando a pressão ambiente)

F_M: fator de custo do módulo

O custo do equipamento nas condições base (C_B) é dado pela Equação (9):

$$\log_{10} C_B = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$
 Equação (9)

Onde A corresponde a um parâmetro de capacidade ou tamanho do equipamento. Os valores de K_1 , K_2 e K_3 são tabelados e disponíveis em Turton et al. (2009). Os fatores explicitados na Tabela 24 estão incluídos no fator F_M .

Para o cálculo do custo de trocadores de calor, vasos, e bombas, a Equação (10) a seguir é empregada:

$$C_M = C_B (B_1 + B_2 F_M F_P)$$
Equação (10)

Onde:

C_M: custo do módulo do equipamento (custos diretos e indiretos)

C_B: custo dos equipamentos nas condições base (Eq. 9)

 $B_1 e B_2$: constantes tabeladas disponíveis em Turton et al. (2009).

F_M: fator que considera diferentes materiais de construção (tabelado em Turton et al. (2009))

F_P: fator de pressão

O fator de pressão leva em consideração a mudança de pressão operacional do equipamento, já que o custo do equipamento aumenta com o aumento de pressão. Para isso, as Equações (11) e (12) a seguir são utilizadas para o cálculo do fator de pressão:

• Para vasos:

$$F_P = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850-0.6(P+1)]} + 0.00315}{0.0063} \text{ para espessura > 0.0063m e P > -0.5 barg} \qquad \text{Equação (11)}$$

• Para os demais equipamentos:

$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 [\log_{10}(P)]^2$$
Equação (12)

Onde:

P: pressão em barg

D: diâmetro em m

C₁, C₂ e C₃: parâmetros tabelados e disponíveis em Turton et al. (2009)

O procedimento para o cálculo do custo dos equipamentos descrito acima foi programado por Turton et al. (2009) em uma planilha MS Excel, permitindo ao usuário inserir os dados necessários e obter a estimativa de custo de maneira mais rápida, evitando cálculos manuais e, consequentemente, diminuindo a possibilidade de erro. A planilha CAPCOST (*Capital Cost Estimation Software*) calcula o custo do módulo para cada equipamento que é atualizado para a data atual ao inserir o valor atual do CEPCI.

O custo total dos módulos é dado pela soma do custo do módulo de cada equipamento multiplicado por um fator de 1,18, que diz respeito a 15% de custos de

contingência e 3% de custos com taxas (item 3 da Tabela 24). Segundo Turton et al. (2009), os valores de 15% e 3% são apropriados para sistemas bem conhecidos.

Além disso, Turton et al. (2009) sugerem que o CAPEX de uma planta nova seja acrescido de 50% do valor dos módulos nas condições base para que se leve em consideração os custos com desenvolvimento do local, edifícios auxiliares, *off-sites* e utilidades (item 4 da Tabela 24). Desta forma, o CAPEX das plantas é calculado pela Equação (13) a seguir.

$$CAPEX = 1,18 \sum_{i=1}^{n} C_{Mi} + 0,5 \sum_{i=1}^{n} C_{Bi}$$
 Equação (13)

Onde:

C_{Mi}: custo do módulo de cada equipamento i
C_{Bi}: custo do módulo nas condições base de cada equipamento i
n: número total de equipamentos

Assim, a partir do dimensionamento realizado anteriormente e com o auxílio da planilha CAPCOST, foi possível calcular os valores de custo de módulo, custos nas condições base e, consequentemente, o CAPEX de cada processo. Os resultados são ilustrados nas Tabelas 25 e 26 a seguir:
Equipamento	Processo Tradicional		Processo Full Stream		Processo Slip Stream	
	Custo	Custo do	Custo Base	Custo do	Custo Base (USD)	Custo do
	Base	Módulo	(USD)	Módulo		Módulo
	(USD)	(USD)		(USD)		(USD)
Trocadores	386 800	717 300	523 300	977 600	407 600	754 100
de calor	500.000	/1/.500	525.500	211.000	107.000	751.100
Torres	42.400	92.700	85.800	178.500	78.200	159.200
Compressor	-	-	1.440.000	2.990.000	1.440.000	2.990.000
Bombas	74.100	97.200	74.200	97.300	126.100	165.400
Vasos	-	-	33.600	77.100	31.400	67.900
Total	503.300	907.200	2.156.900	4.320.500	2.083.300	4.136.600

Tabela 25 - Custos na condição base e custos do módulo detalhados por tipo de

equipamento

Tabela 26 - Valores de CAPEX para os processos em questão

	Custo Total do Módulo em Condições Base (USD)	Custo Total do Módulo (USD)	CAPEX (USD)
Processo Tradicional	503.300	907.200	1.322.146
Processo Full Stream	2.156.900	4.320.500	6.176.640
Processo Slip Stream	2.083.300	4.136.600	5.922.838

IV.3 – Cálculo de OPEX

O OPEX (*Operational Expenditure*) corresponde ao custo associado à operação de uma planta de processo, ou seja, está relacionado ao custo dispendido continuamente para manter a planta em funcionamento. Este custo operacional é uma função dos custos de produção, custos fixos e despesas gerais. Na Tabela 27, são descritos os itens que compõe estas três categorias de custos do OPEX e os principais fatores utilizados para estimá-los.

Componentes do Custo	Variável	Fator			
Custo Direto de Produção (DMC)					
Matérias Primas	CRM				
Tratamento de Efluentes	CWT				
Utilidades	CUT				
Mão de Obra	COL				
Supervisão Direta	a*COL	0,1 - 0,25			
Manutenção e Reparos	b*CAPEX	0,02-0,1			
Suprimentos Operacionais	c*CAPEX	0,002 - 0,02			
Taxas de Laboratório	d*COL	0,1-0,2			
Patentes e Royalties	e*OPEX	0-0,06			
Custos Fixos de Produção (FMC)					
Depreciação	f*CAPEX	0,1			
Impostos Locais e Seguros	g*CAPEX	0,014 - 0,05			
Despesas Gerais da Planta	h*(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,5 - 0,7			
Despesas Operacionais Gerais (GMC)					
Custos de Administração	i*(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,15			
Custo de Distribuição e Venda	j*OPEX	0,02 - 0,2			
Pesquisa e Desenvolvimento	k*OPEX	0,05			
Custo Operacional (OPEX)	DMC + FMC + GMC				

Tabela 27 – Componentes do custo OPEX

Fonte: Turton et al. (2009)

Desta forma, a fórmula geral do cálculo do OPEX é dada pela Equação (14) (Turton et al., 2009):

 $OPEX = 0,18 \times CAPEX + 2,73 \times COL + 1,23 \times (CRM + CUT + CWT)$ Equação (14)

Neste trabalho, desprezou-se COL (custo de mão de obra), visto que as plantas atuais de recuperação de MEG são automatizadas, havendo necessidade de apenas 1 controlador para toda a planta. Desta forma, em relação aos demais custos, este pode ser desprezado.

Da mesma forma, o termo CWT (custo de tratamento de efluentes) também foi desprezado, pois as colunas de destilação retificam água já especificada para o descarte no mar e o sal separado no evaporador à vácuo também pode ser descartado no mar. Vale ressaltar que, quando há mal funcionamento ou ausência de unidade de pré-tratamento para remoção de hidrocarbonetos, há um custo associado ao descarte da salmoura produzida no evaporador à vácuo, já que esta fica contaminada com hidrocarbonetos e não pode ser descartada no mar.

Para o cálculo de *make-up* de MEG (CRM), são consideradas as seguintes fontes de perdas de MEG:

(i) Produto de topo da coluna atmosférica de pré-concentração;

(ii) Produto de topo da coluna retificadora a vácuo após o Evaporador Flash;

(iii) Sal precipitado no fundo do Evaporador Flash eliminado em conjunto com MEG.

Como na simulação não há contabilização dos sais, a fonte (iii) é difícil de ser estimada. Porém, pode-se assumir que a perda de MEG em conjunto com os sais está entre 0,1 a 1% em peso da corrente de fundo do evaporador à vácuo e, considerando-se uma concentração de sais de 3% em peso da vazão de alimentação ao evaporador Flash, é possível estimar a perda de MEG neste caso. A concentração de MEG em conjunto com os sais foi definida como 1% em peso.

Como mencionado anteriormente, o preço F.O.B. do MEG é 0,845 USD/kg (ALIBABA, 2014).

A partir dos resultados da simulação em ambiente HYSYS e da hipótese acima, os valores calculados para as perdas de MEG foram de 0,0164 kg/h para o Processo Tradicional, 0,8108 kg/h para o Processo Full Stream e 0,3881 kg/h para o Processo Slip Stream.

Em outra abordagem, pode-se considerar que o Processo Tradicional apresenta perda total de MEG, para sua substituição de tempos em tempos. No entanto, esta abordagem não foi utilizada no presente trabalho.

Para o cálculo de CUT (custo de utilidades), há três contribuintes:

- (i) Energia elétrica de acionamento de bombas, vácuo e compressores;
- (ii) Energia elétrica para acionamento dos *Heaters*, Refervedores e Evaporador Flash;
- (iii) Água de resfriamento.

No caso, o custo com água de resfriamento é desprezado, devido ao fato de utilizar-se água do mar como fluido de resfriamento.

Segundo Kabouk et al. (2011), o preço da energia elétrica em ambiente *offshore* é estimado em 0,154 USD/kWh, tendo por base uma simulação de um sistema de geração de energia elétrica com turbinas a gás alimentadas com gás natural. Assim, este foi o valor de preço adotado no presente trabalho para o custo da energia elétrica.

Diante destas considerações, pôde-se então realizar o cálculo de OPEX. Os resultados são mostrados na Tabela 28 a seguir.

	CAPEX (USD)	Consumo Energético (kJ/h)	CUT (USD/ano)	CRM (USD/ano)	OPEX (USD/ano)
Processo Tradicional	1.322.146	5.881.605	2.204.033,5	119,73	2.949.095
Processo Full Stream	6.176.640	8.348.192	3.128.345,8	5.919,49	4.966.942
Processo Slip Stream	5.922.838	6.785.545	2.542.769,9	2.833,44	4.197.203

Tabela 28 – Cálculo de OPEX

IV.4 – Comparação dos Processos

Os resultados de CAPEX, OPEX e consumo energético são resumidos a seguir e ilustrados em forma de tabela e gráficos.

	CAPEX (USD)	OPEX (USD/ano)	Consumo Energético (kW)
Processo Tradicional	1.322.146	2.949.095	1.633,72
Processo Full Stream	6.176.640	4.966.942	2.319,42
Processo Slip Stream	5.922.838	4.197.203	1.884,74

Tabela 29 - CAPEX, OPEX e Consumo Energético



Figura 30 – Gráfico em barras para CAPEX e OPEX de cada processo



Figura 31 – Gráfico em barras para o consumo energético para os três processos

O processo tradicional foi o que apresentou o menor valor de CAPEX, bem como o menor valor de OPEX e de consumo energético. Isto se deve ao fato de este processo ser o mais simples, com um número menor de equipamentos, ocasionando em um menor CAPEX. Além disso, ele requer um consumo de energia relacionado apenas à única coluna de destilação para reconcentração do MEG e ao bombeamento que, aliado com o menor CAPEX, resulta em um menor OPEX. Assim, em termo de números, este seria o processo mais viável economicamente. Porém, há de se considerar que, como mencionado anteriormente, este processo não remove os sais presentes antes da recirculação do MEG, ocasionando no acúmulo destes sais ao longo do tempo até que atinjam a saturação e, consequentemente, formem incrustações, gerando problemas operacionais e de segurança, bem como a corrosão dos equipamentos, culminando na parada da planta para manutenções, o que não é desejável.

Diante disto, torna-se clara a necessidade da remoção de sais antes da reinjeção de MEG, o que faz com que, na prática, o processo tradicional não seja viável de ser

implementado e, portanto, é pertinente avaliar-se apenas os processos Full Stream e Slip Stream.

Em relação ao CAPEX, sabe-se que no processo Full Stream, toda a corrente de MEG Rico é tratada e, assim, os equipamentos são projetados e dimensionados para vazões maiores quando comparadas às do processo Slip Stream, acarretando em equipamentos maiores e, consequentemente, em um maior custo de investimento. Já no processo Slip Stream, os equipamentos são menores, acarretando em menor custo. Porém, não é evidente o quão maior é o CAPEX do processo Full Stream em relação ao do Slip Stream. Através da simulação, pôde-se constatar que, no presente estudo de caso, o CAPEX do Processo Full Stream apresentou-se ligeiramente maior do que o CAPEX do Processo Slip Stream. Tal fato pode ser explicado pelos valores de custo calculados pelo CAPCOST para as colunas de destilação e vasos (Tabela 25). Estes seriam os principais equipamentos que impactariam na diferença de custos entre o processo Full Stream e Slip Stream e, conforme os valores encontrados, estes estão muito próximos, além de estarem na mesma ordem de grandeza dos custos com bombas, o que não é muito coerente.

Entre estes dois processos, como esperado, o processo Slip Stream apresentou o menor valor de consumo energético. Como foi verificado no resultado das simulações, as principais fontes de consumo energético são a coluna de destilação operando a pressão atmosférica, o Vaso de Flash operando a vácuo e o *heater* de pré-aquecimento da corrente que entra no Vaso de Flash. Como no processo Slip Stream apenas uma fração da corrente de MEG Rico é de fato tratada, a corrente material que passa pelo vaso Flash é menor e, consequentemente, requer menor carga térmica para seu pré-aquecimento. Assim, em comparação com o Processo Full Stream, o processo Slip Stream apresenta o menor valor de custo energético (18,7% a menos).

Este fato tem forte impacto no custo de utilidades e consequentemente no OPEX. Desta forma, como o CAPEX não diferiu muito para os dois processos, o OPEX para o caso Slip Stream é menor, visto que o consumo energético, de grande peso neste valor, também é menor.

Capítulo V – Conclusões

É inegável a necessidade de evitar a formação de hidratos na exploração e produção *offshore* de óleo e gás, principalmente em águas ultraprofundas, onde são encontradas condições propícias para a sua formação.

Dentre as diversas alternativas de inibidores de hidratos, o MEG foi utilizado neste trabalho devido a diversas vantagens já citadas anteriormente, como sua alta recuperabilidade e perdas desprezíveis.

Por conseguinte, ao utilizar-se o MEG como inibidor de hidratos em ambiente *offshore*, é necessária a instalação de uma unidade de recuperação de MEG – MRU –, de modo a possibilitar o seu reuso. Os processos atuais para a recuperação de MEG se dividem principalmente em três: Processo Tradicional, Processo Full Stream e Processo Slip Stream.

As condições do(s) poço(s) em questão vão determinar qual o processo mais indicado para a unidade. No caso de haver taxas de água de formação baixas a intermediárias, o processo Slip Stream é o mais indicado, enquanto que se forem observadas altas taxas de água de formação, o processo Full Stream é o mais indicado.

Como se pode observar, nas simulações realizadas neste trabalho, o processo Full Stream foi o que produziu um MEG Pobre mais concentrado (90,95% MEG em peso), enquanto que o do Processo Tradicional foi de 85,81% MEG em peso e o do Slip Stream foi de 85,91% MEG em peso. De fato, o MEG Pobre deve ter especificação mais concentrada no processo Full Stream, de modo a atuar em poços com grande taxa de água de formação.

Ao se avaliar os processos existentes, é de grande importância estimar os principais itens de custos para a planta, como o CAPEX e o OPEX. Apesar de os cálculos de CAPEX e OPEX assumirem algumas simplificações, suas estimativas são úteis para efeitos de comparação. O consumo energético (térmico) é também relevante por se tratar de um ambiente *offshore* onde há limitações no fornecimento de energia. Neste contexto, o processo Slip Stream apresentou os melhores valores "de compromisso" de CAPEX, OPEX e consumo energético dentre as alternativas consideradas.

Em outras palavras, é óbvio que o Processo Tradicional é o que apresenta menores itens de capital, custo operacional e de consumo de energia. Todavia, deixa fortemente a desejar em termos de robustez e confiabilidade operacional em cenários de alta severidade salina e/ou de alta taxa de circulação de MEG e/ou em campos de longa vida operacional. O Processo Tradicional tem como única vantagem seus muito menores custo e capital, sendo, portanto, mais recomendado para projetos de pouca envergadura e/ou de curto prazo e/ou exploratórios.

Também é claro que o Processo Full Stream agrega maiores valores de capital, custo operacional e consumo energético por unidade de MEG processado. Mas, indubitavelmente, é o processo de maior robustez, confiabilidade e mais recomendado para cenários de alta severidade salina.

Resulta, portanto, que o processo Slip Stream ocupa uma posição intermediária entre os anteriores, com capital e custos medianos, mas podendo desempenhar a contento na maioria dos cenários de recuperação de MEG, sendo por isto, a opção recomendada neste trabalho para a maioria dos casos MRU. Outra grande vantagem do processo Slip Stream reside na flexibilidade de variação da fração de Slip. Isto é, ao longo da vida de produção de um campo, vazões, condições de salinidade, teor de água, etc. podem variar na carga de MEG rico. Estas incertezas podem ser acomodadas pela planta MRU através da flexibilidade extra oferecida pelo processo Slip Stream. Isto constitui um diferencial ao Slip Stream que pode ser uma enorme vantagem comparativa com respeito aos demais processos MRU que operam em cenários mais rígidos e, portanto, com menores opções para acomodar flutuações no quadro de carga de MEG rico.

Vale ressaltar que, no início da exploração do campo, a taxa de água de formação é baixa. Mas conforme a maturação do campo ocorre, esta taxa tende a aumentar, acarretando aumento na fração "Slip" a ser tratada. Logo, no início da exploração do campo, o consumo energético pelo processo Slip Stream é ainda menor, visto que a fração "Slip" também é menor do que a prevista ao fim da vida do campo. Além disso, outro fator de extrema relevância em ambientes *offshore* é o tamanho da unidade (ou área ocupada) e o peso do módulo que, devido às menores dimensões dos equipamentos, são menores para o processo Slip Stream comparativamente ao processo Full Stream.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Inclusão dos sais (como o NaCl, por exemplo) na simulação e no dimensionamento de equipamentos, de modo a ter maior precisão na resolução dos fluxogramas devido à contribuição dos sais em efeitos ebulioscópicos, nas propriedades de transporte (viscosidade, condutividade térmica, etc.) e nas propriedades termodinâmicas utilizadas em balanços térmicos como entalpias e capacidades caloríficas que são vitais para estimativa de consumo energético;
- Investigar a sensibilidade dos processos às condições de operação;
- Realizar comparação de eficiência energética dos processos através de procedimentos termodinâmicos criteriosos como análise exergética;
- Definir critérios de desempenho e otimizar os fluxogramas apresentados em termos de custo e/ou consumo energético e/ou *make-up* de MEG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKER PROCESS SYSTEMS AS. "Method for regeneration and reclamation of mono ethylene glycol using a vacuum slip stream". WO2010080038, 07 jan. 2010, 15 jul. 2010.

AKER SOLUTIONS. "Hydrate inhibition solutions". 2010. Disponível em: http://www.metroval.com.br/downloads/catalogos_rep/fab5/hydrate_inhibition_reference.pdf>. Acesso em: 20 jan. 2014.

AKER SOLUTIONS. "MEG Regeneration & Reclamation". 2010. Disponível em: http://www.akersolutions.com/Documents/Drilling%20Technologies/Process%20Systems/MEG-fact-sheet-2-sided.pdf Acesso em: 20 ago. 2013.

ALIBABA. TEG DEG MEG. Disponível em: http://www.alibaba.com/productfree/106947801/TEG_DEG_MEG.html. Acesso em: 14 março 2014.

ALIBABA. Factory Hot sale high quality Methanol 99.9% competitive price. Disponível em: < http://www.alibaba.com/product-detail/Factory-Hot-sale-high-quality-Methanol_897531468.html>. Acesso em: 14 março 2014.

ANDRADE, A.R. "Hidratos no âmbito da perfuração: histórico, mecanismos de inibição e técnicas para análises de hidrato". 2009. 55 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia de Dutos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

BAPTISTA, J. M. M. "Análise da formação de hidratos em atividades de perfuração de campos petrolíferos" – monografia apresentada à disciplina de projeto de final de curso ii como requisito parcial para aprovação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus Curitiba, Departamento acadêmico de Mecânica, Engenharia Industrial Mecânica (2007).

BAPTISTA, J. M. M., ROSSI, L. F. S., MORALES, R. E. M. "Análise Termodinâmica da Formação de Hidratos em Atividades de Perfuração". ENAHPE 2006 – Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás, 2006.

CAMPBELL, J. M. Gas Conditioning and processing. 7th Edition. ed. USA: Campbell Petroleum Series, 1992.

CHANDRAGUPTHAN, B., "An Insight to Inhibitors". PETROMIN. Disponível em: http://www.pmpipeliner.safan.com/mag/ppl0911/t50.pdf>, (2011).

CHEMICAL ENGINEERING. "Economic Indicators". Disponível em: http://www.che.com/business_and_economics/economic_indicators.html. Acesso em: 10 fev. 2014.

DEMIRBAS, A., "Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 – Methane production processes from gas hydrates". Energy Conversion and Management, 51, (2010) 1562–1571.

FROSTMAN, L.M. "Anti-Agglomerant Hydrate Inhibitors for Prevention of Hydrate Plugs in Deepwater Systems". SPE 63122. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Dallas, Texas, 1–4 de Outubro, 2000.

GALOPPI, P. P. S., DORES, P. B., SOUZA, L. D. W., PROCESSI, L. D., LAGE, E. S. – "Gás não convencional: experiência americana e perspectivas para o mercado brasileiro". BNDES Setorial 37, p. 33-88. Disponível em < http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/co nhecimento/bnset/set3702.pdf>. Acesso em 19 fev. 2014.

GUPTA, G., Reliance Industries Limited, e SINGH S.K., Reliance Industries Limited. "Hydrate Inhibition – Optimization in Deep Water Field". SPE 153504. Mumbai, India, Março de 2012.

GUPTA, N. "Overview of the Ormen Lange Project", Shell E&P, November 7, 2012. Disponível em:

<http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/lysark/LysarkGupta2012.pdf>. Acesso em 10 Fev. 2014

JAN Hundseid, GUNNAR Flaten, TORBJØRG Klara Fossum / Statoil ASA, "Subsea System Design for the HPHT Kristin Field Development". Thermal and Pressure Loads. OTC 16688 (2004)

JOOSTEN, M. W., TIER, B., SEIERSTEN, M., & WINTERMARK, C. "Materials Considerations for MEG (Mono Ethylene Glycol) Reclamation Systems". NACE International. Paper 07116, 1 Jan. 2007.

KABOUK, N. et al. "Processamento de Gás Natural e Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) de Águas Ultra-Profundas com CO2". 2011. 123 f. Monografia - Curso de Engenharia Química, Departamento da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

KELLAND, M. A. et al.: "Studies on New Gas Hydrate Inhibitors", SPE 30420, 1995.

KERRY, V.S., WALLACE, C. "Reclamation/Regeneration of Glycols used for hydrate inhibition", CCR Technologies Inc., USA. Deep Offshore technology, 2000.

KVENVOLDEN, K.A.. "Natural gas hydrate occurrence and issues". Annals of the New York Academy of Sciences 715, 1–15, 1994.

MOUSSA, A.M.; HABIB, S.; SHINAISHIN, A. "Scarab/Saffron Development Project Case study: Material Selection Criteria for the Monoethylene Glycol Recovery Package". Egyptian Society of Engineers, Society of Chemical Engineers (Egypt); 1534 p; 2004; v. 2, p. 835-851; TESCE 2004;

NAZZER, C.A., Prime Services Ltd., e KEOGH, J., Petreco Intl. "Advances in Glycol Reclamation Technology". OTC 18010. Offshore Technology Conference, Houston, Texas. Maio, 2006.

PAEZ, J. E., BLOK, R., VAZIRI, H. e ISLAM, M.R. "Problems in Hydrates: Mechanisms and Elimination Methods". SPE 67322. Production Operations Symposium, Oklahoma, 26-28 de Março, 2001.

PAULL, C.; REEBURGH, W.S.; DALLIMORE, S.R.; ENCISO, G.; KOH, C.A.; KVENVOLDEN, K.A.; MANKIN, C.; RIEDEL, M.. "Realizing the energy potential of methane hydrate for the United States". National Research Council of the National Academies, Washington DC, 2010.

PETROBRAS. "Atividade de Produção de Gás e Condensado no Campo de Mexilhão, Bacia de Santos". (2007) Disponível em: <http://licenciamento.ibama.gov.br/Petroleo/Sistema de Producao de Gas Natural e Condensados - Campo de Mexilhao - Bacia de Santos/EIA Mexilhão/Capítulo II/02. Caracterização da Atividade/II.2.4.2 K_O_1.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2014.

PEYTAVY, J-L; GLÉNAT, P. and BOURG, P. "Kinetic Hydrate Inhibitors – Sensitivity Towards Pressure and Corrosion Inhibitors". IPTC n 11233. International Petroleum Technology Conference ocorrido em Dubai, 4-6, Dez. 2007.

RIAZ M. et al., "Mutual solubility of MEG, water and reservoir fluid: Experimental measurements and modeling using the CPA equation of state". Fluid Phase Equilibria 300 (2011) 172–181.

SANDENGEN, K. "Hydrates and Glycol – MEG (Monoethylene Glycol) Injection and Processing. Disponível em <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/lysark/LysarkSandengen2010.pdf>. Acesso em 10 fev. 2014 SEEREERAM, Shanta; Aker Process Systems AS., Aker Solutions. "MEG Regeneration – Separation Challenges". 2009. Disponível em: <http://www.tekna.no/ikbViewer/Content/783302/04>. Acesso em: 10 fev. 2014.

SILLA, H. Chemical Process Engeneering - Design and Economics. Stevens Institute of Technology . New Jersey, U.S.A. Marcel Dekker, Inc. 2003. ISBN: 0-8247-4274-5

SLOAN, E. D. – "A changing hydrate paradigm—from apprehension to avoidance to risk management". Fluid Phase Equilibria, Volumes 228–229, Fevereiro de 2005, Pages 67–74.

SLOAN, E.D., KOH, C.A., 2008. "Clathrate Hydrates of Natural Gases". In: Press, CRC (Ed.), third ed. Taylor & Francis GroupBoca Raton, FL.

SØRLI J.G.H., "MEG Regeneration for Floating Production Units" FPSO Seminar. Holmen Fjordhotell, Nesbru. Aker Process Systems AS. Aker Solutions. Disponível em <http://www.tekna.no/ikbViewer/Content/798896/08%20-%20Aker%20-%20S%F8rli.pdf> (2010). Acesso em 15 mai. 2013

STATOILHYDRO. "Glycol injection and processing". 2008. Disponível em: http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/lysark/LysarkKaasa2008.pdf>. Acesso em: 8 out. 2013.

STEVENS, P.. "The 'Shale Gas Revolution': Developments and Changes". Chatham House. (Ago. 2012)

TANKERSLEY J., "A closer look at deep-water drilling". Los Angeles Times. (19 Jun. 2010).

TURTON, R. et al. "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes". 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2009.

YUE H., ZHAO Y., MA X., GONG J., "Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications". Chem. Soc. Rev., 41, 4218–4244, 2012.