



**Análise de Tecnologias de Inibição
Termodinâmica de Hidratos em Plataforma
Offshore de Gás Natural**

Felipe Di Napoli

Thales Said Orichio

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D

Agosto de 2015

Análise de Tecnologias de Inibição Termodinâmica de Hidratos em Plataforma Offshore de Gás Natural

Felipe Di Napoli Garcia

Thales Said Orichio

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:

Alexandre Mendonça Teixeira, M. Sc.

Bruna Carvalho de Souza Lima, 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

Agosto de 2015

Garcia, Felipe Di Napoli. e Orichio, Thales Said.

Análise de Tecnologias de Inibição Termodinâmica de Hidratos em Plataforma *Offshore* de Gás Natural/ Felipe Di Napoli Garcia e Thales Said Orichio. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015

X, 77 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015. Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo.

1. Hidratos. 2. Inibição. 3. Simulação. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros, D. Sc. e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. I. Análise de Tecnologias de Inibição Termodinâmica de Hidratos em Plataforma *Offshore* de Gás Natural

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, Neice e Jair, pelo apoio incondicional à minha educação durante toda a minha vida.

Aos meus familiares, em especial meu irmão Yasser e meus primos Gabriela e Tiago, por estarem sempre comigo nos momentos bons e ruins.

Aos meus colegas de turma, pela amizade ao longo desses anos dentro da Escola de Química

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

Thales Orichio.

Primeiramente, agradeço a Deus pela dádiva da vida, por me conceder saúde e forças para realizar meus sonhos.

Agradeço aos meus pais, Jorge e Glace, cujo amparo, paciência e amor foram imprescindíveis durante minha trajetória acadêmica e, principalmente, por acreditarem em mim, mesmo quando eu não fui capaz de acreditar em mim mesmo.

À irmã que a vida me deu, Fernanda, por existir e por nunca se cansar de me ouvir reclamar das noites que passei acordado estudando.

A todos os meus amigos, companheiros de percurso: Ana Duarte, Bia Brilhante, Bruna Carvalho, Vanessa Akeda, Raisa Santos, Aline Souza, Diego Simões, Diego Soares, Leandro Augusto, Rafael Constantino, Denys Schmidt, Ywrrenan Cardoso e tantos outros, pelos almoços maravilhosos, pelas dezenas de teorias mirabolantes, pelas festas e brincadeiras que fizeram destes cinco anos uma experiência muito mais tranquila, recheada de estórias divertidas e certamente, inesquecíveis.

À minha amiga Aline de Luna, por todas as vezes que nos esbarramos pela vida e tive o prazer de compartilhar da sua energia agradabilíssima.

Aos meus orientadores, José Luiz e Ofélia, pela ajuda, indispensável, nos momentos mais críticos do projeto, pelo paciente trabalho de revisão e pela transferência de conhecimento.

Felipe Di Napoli

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

Análise de Tecnologias de Inibição Termodinâmica de Hidratos em Plataforma *Offshore* de Gás Natural

Felipe Di Napoli Garcia

Thales Said Orichio

Agosto, 2015

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Hidratos são estruturas cristalinas formadas por água e gás natural a baixas temperaturas e altas pressões. Nos sistemas de produção de gás natural em campos *offshore*, a baixa temperatura, alta pressão e presença de água, são fatores que podem oferecer condições para que os hidrocarbonetos leves do gás sejam aprisionados em sólidos com aparência de gelo que crescem rapidamente e podem se aglomerar a ponto de bloquear linhas de produção, transporte e tratamento do gás, podendo levar inclusive à interrupção total do fluxo do gás natural, criando problemas operacionais e de segurança. Uma das soluções encontradas para esse problema é a injeção de inibidores de formação de hidratos na cabeça dos poços de produção de gás. Os inibidores de hidrato podem atuar com princípio termodinâmico, cinético ou dispersivo. Dentre as inúmeras opções de inibidores de hidratos com ação termodinâmica, escolheram-se para análise técnico-econômica no presente trabalho o Monoetileno Glicol (MEG), o Metanol e o Etanol, visto que estes representam os principais agentes inibidores termodinâmicos utilizados atualmente. Como estes inibidores termodinâmicos podem ser reutilizados ciclicamente no processo de produção de gás, torna-se necessária sua recuperação, dessalinização e reconcentração, antes que haja recirculação do inibidor ao sistema de produção, de forma a evitar a formação de incrustações nas tubulações, fruto da saturação dos sais acumulados no loop de atuação do inibidor. No contexto dos três inibidores considerados, foram simulados dois tipos de processo de recuperação do agente: o Processo Tradicional, aplicado ao Etanol e ao Metanol, e o Processo *Slip-Stream*, aplicado ao MEG. Tais processos foram simulados através do simulador Aspen HYSYS® e os dados dessas simulações foram utilizados com o objetivo de comparar os processos através de índices de desempenho técnico-econômico como CAPEX, OPEX e consumo energético.

Índice

Capítulo I – Introdução	1
I.1- Motivação.....	1
I.2 -Objetivo e Metodologia.....	4
I.3- Descrição do Trabalho	5
Capítulo II – Revisão Bibliográfica	6
II.1 – Garantia de Fluxo	6
II.1.1 – Hidratos e a Não Garantia de Fluxo	7
II.2 – Hidratos e sua Formação	9
II.3 - Inibidores de Formação de Hidratos	13
II.3.1 - Inibidores Termodinâmicos	15
II.3.1.1 – Metanol x Etanol x MEG	17
II.3.2 – Inibidores Cinéticos.....	21
II.3.3 - Inibidores Anti-Aglomerantes.	23
II.4 -Processos de Recuperação de Inibidores Termodinâmicos	25
II.4.1 - Processos de Recuperação de MEG.....	25
II.4.1.1 - Processo de Recuperação Convencional (PT)	27
II.4.1.2 - Processo Full-Reclamation de Recuperação (FS).....	29
II.4.1.3 - Processo <i>Slip-Stream</i> de Recuperação (SS).....	32
II.4.2 - Processo Tradicional (PT) de Recuperação para Metanol e Etanol:.....	34
Capítulo III – Implementação HYSYS dos Fluxogramas.....	37
III.1.1 – Premissas Gerais dos Processos	37
III.1.2 – Premissas Específicas para o Processo <i>Slip-Stream</i> (SS)	38
III.1.3 – Premissas Específicas para os Processos de Recuperação Tradicional (PT).....	38

III.2 - Processo <i>Slip-Stream</i> de Recuperação de MEG (SS).....	39
III.3 – Processo de Recuperação Tradicional para o Metanol (PT).....	44
III.4 - Processo de Recuperação Tradicional para o Etanol (PT)	47
Capítulo IV – Avaliação Econômica dos Processos	52
IV.1 – Dimensionamento dos Principais Equipamentos (<i>Sizing</i>)	52
IV.1.1 - Processo <i>Slip-Stream</i> para Recuperação de MEG.....	57
IV.1.2 –Processo Tradicional para Recuperação do Metanol	58
IV.1.3 - Processo Tradicional para Recuperação do Etanol	59
IV.2- Cálculo de CAPEX.....	60
IV.3 - Cálculo de OPEX	65
IV. 4 - Comparação dos Processos	68
Capítulo V – Conclusões	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

Índice de Figuras

Figura 1: Exemplo de fluxo multifásico no interior de tubulação submarina	6
Figura 2: a) Plug de hidrato desloca-se a altíssimas velocidades até bater de encontro uma curvatura na tubulação e rompe-la b)Plug de hidrato a altas velocidades pode causar altas pressões, levando a rompimento da tubulação.....	8
Figura 3 : Esquema simplificado de exploração de gás offshore.	9
Figura 4: Hidratos formados em tubulação no Campo de Namorado, Bacia de Campos.	10
Figura 5: Estruturas cristalinas dos hidratos - (a) Estrutura I (b) Estrutura II (c) Estrutura H	11
Figura 6: Curva de formação de hidratos.....	13
Figura 7: Exemplo da ação do Metanol como Inibidor Termodinâmico em ambiente offshore ...	17
Figura 8: Equilíbrio Líquido-Vapor de uma mistura de Etanol e Água a pressão constante.....	19
Figura 9: Inibidores cinéticos mais utilizados: (A) poli (N-vinilpirrolidona) e (B) poli (N-vinilcaprolactana).....	21
Figura 10: Polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol	23
Figura 11: Copolímero de Etileno diamina dibloco de PO-EO	23
Figura 12: – Diagrama de Blocos Simplificado das Etapas de Processamento Primário.....	25
Figura 13: Detalhes do Circuito para Recuperação de MEG.....	26
Figura 14:Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG.....	27
Figura 15: Incrustação em Reboiler usado no processo convencional de recuperação de MEG ...	28
Figura 16: Diagrama de Blocos Simplificado do Processo Full Reclamation.....	29

Figura 17: Fluxograma Simplificado do Processo Full Reclamation	30
Figura 18: Módulo Full-Reclamation de Recuperação de MEG construído para ser operado no Brasil.....	31
Figura 19: Diagrama de Blocos Simplificado do Processo Slip Stream.....	32
Figura 20: Fluxograma Simplificado do Processo Slip Stream.	33
Figura 21: Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG.....	34
Figura 22: Exemplo de efeitos de corrosão em equipamento de plataforma offshore.....	35
Figura 23: Detalhes da Configuração da Coluna de Destilação Atmosférica.....	40
Figura 24: Implementação HYSYS do Processo Slip Stream	42
Figura 25: Detalhes da configuração da Coluna de Destilação	44
Figura 26: Fluxograma do Processo de Recuperação do Metanol.....	45
Figura 27: Esquema proposto para o condensador da coluna de destilação	47
Figura 28: Detalhes da configuração da Coluna de Destilação com implementação de integração energética	48
Figura 29: Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação do Etanol	49
Figura 30: Diagrama de Seleção de Bombas e Compressores.....	55
Figura 31: Gráfico comparativo de CAPEX e OPEX para cada processo	68
Figura 32: Gráfico comparativo de Consumo Energético para cada processo	69

Índice de Tabelas

Tabela 1: Comparação de Características entre Metanol, Etanol e MEG.....	20
Tabela 2: Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica (T-100)	41
Tabela 3: Relatório de consumo energético do Processo <i>Slip Stream</i> de recuperação do MEG	41
Tabela 4: Propriedades físicas relevantes das correntes do Processo <i>Slip-Stream</i>	43
Tabela 5: Relatório de Consumo Energético do Processo Tradicional de Recuperação do Metanol	45
Tabela 6: Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Tradicional de Recuperação de Metanol.....	46
Tabela 7: Propriedades físicas relevantes do Processo Tradicional de Recuperação do Metanol..	46
Tabela 8: Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Tradicional de Recuperação de Etanol.....	50
Tabela 9: Propriedades físicas relevantes do Processo Tradicional de Recuperação do Etanol.....	50
Tabela 10: Relatório de Consumo Energético do Processo Tradicional de Recuperação do Etanol	51
Tabela 11: Valores Típicos para o Coeficiente Global de Troca Térmica..	54
Tabela 12: Dimensionamento das Colunas de Destilação	57
Tabela 13: Dimensionamento do Separador Flash	57
Tabela 14: Dimensionamento das Bombas e Compressores	57
Tabela 15: Dimensionamento dos Trocadores de Calor	57
Tabela 16: Dimensionamento da Coluna de Destilação - Recuperação de Metanol	58
Tabela 17: Dimensionamento da Bomba - Recuperação de Metanol.....	58

Tabela 18: Dimensionamento dos trocadores de calor - Recuperação de Metanol	58
Tabela 19: Dimensionamento da Coluna de Destilação - Recuperação de Etanol	59
Tabela 20: Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Recuperação de Etanol.....	59
Tabela 21: Dimensionamento da Bomba - Recuperação de Etanol.....	59
Tabela 22: Equações utilizadas no cálculo do CAPEX	62
Tabela 23: Custos nas condições base e custos dos módulos detalhados pelo tipo de equipamento.	63
Tabela 24: Valores de CAPEX para os processos analisados.....	64
Tabela 25: Componentes do custo OPEX	65
Tabela 26: Resultados do cálculo do OPEX para os processos analisados.	67
Tabela 27: Consolidação do valores de CAPEX, OPEX e Consumo Energético dos processos analisados.....	68

Capítulo I – Introdução

I.1- Motivação

Analisando o atual cenário da indústria de exploração de petróleo e gás natural, é possível notar a tendência de migração das ações rumo a cenários de maior desafio como os projetos relacionados a atividades em campos *offshore*. Isto obviamente tem a ver com o esgotamento das reservas exploráveis em cenários mais simples e seguros como aqueles em terra em latitudes de clima ameno. Neste sentido, visto que há atualmente um grande enfoque na produção e exploração de óleo e gás em águas profundas ou ultraprofundas, garantir um fluxo irrestrito de petróleo e gás nos dutos e instalações torna-se uma premissa central para o sucesso destas ações (HAGHIGHI et al., 2012).

Sendo o ambiente de exploração em águas profundas e ultraprofundas caracterizado por baixas temperaturas, altas pressões e coexistência com águas de produção, pode-se notar na interface entre a água e o gás condições para a formação de uma estrutura cristalina que “encapsula” pequenas moléculas de hidrocarbonetos leves, levando à formação de sólidos conhecidos como hidratos de hidrocarbonetos, particularmente, hidrato de metano (HEIDARYAN et al., 2010).

Hidratos são estruturas cristalinas formadas por água e espécies do gás natural a baixas temperaturas e altas pressões. Os hidrocarbonetos são aprisionados em sólidos com aparência de gelo que crescem rapidamente e podem se aglomerar em dimensões capazes de bloquear linhas de produção, transporte e tratamento dos gases, podendo levar inclusive à interrupção total do fluxo do gás natural, criando problemas operacionais e de segurança.

Dessa forma, sendo o hidrato um fator que acarreta não só problemas de produção, mas também de segurança, buscar maneiras de evitar sua formação ou controlar sua taxa de formação torna-se de extrema importância. Visando esse objetivo, uma prática que vem sendo amplamente utilizada na indústria do petróleo é a injeção de inibidores de formação de hidratos na cabeça dos poços. Tais inibidores podem ter sua ação orientada por princípios termodinâmicos (como o sequestro da reatividade da água a hidratos por redução da sua fugacidade), cinéticos (via redução da taxa de reação de formação e deposição de hidratos) ou ainda por princípios físicos de superfície que facilitam a dispersão dos sólidos formados ou retardam a sua aglomeração. Os

inibidores da primeira categoria são conhecidos como inibidores termodinâmicos, sendo esta a classe focalizada neste trabalho.

Dentre os principais inibidores termodinâmicos de formação de hidratos pode-se citar o monoetilenoglicol (MEG). O MEG é um glicol que possui uma ampla utilização devido à sua fácil fabricação, custo moderado, baixa pressão de vapor, alto caráter hidrófilo, moderada solubilidade em hidrocarbonetos líquidos e miscibilidade com água em qualquer proporção. Estes fatores facilitam a sua comercialização, bom desempenho, durabilidade e regeneração. O MEG é comumente injetado nos poços e retorna para a plataforma em carga multifásica contendo água, MEG, gás natural e condensado. Tal carga é separada em duas correntes: a mais leve possui majoritariamente o gás natural que posteriormente será desidratado e fracionado, enquanto a mais pesada consiste na fase aquosa da carga principal contendo água e MEG.

Além do MEG, pode-se citar o Metanol e o Etanol como outros dois importantes inibidores termodinâmicos de formação de hidratos, sendo o Etanol mais utilizado no Brasil, enquanto o Metanol possui uma maior utilização nos países nórdicos e nos EUA.

Sabendo que todos os três inibidores termodinâmicos podem ser reutilizados, tornam-se necessárias tecnologias para recuperação e condicionamento dos inibidores antes de reinjeção no processo. Os principais processos atuais de recuperação destes inibidores podem ser divididos em dois principais tipos:

- **Processo Tradicional (PT):** Baseado em destilações atmosféricas para separação de água, utilizado inicialmente na recuperação de MEG, mas que foi adaptado para recuperar Metanol e Etanol mediante uma variante da configuração tradicionalmente utilizada;
- **Processo *Slip-Stream* (SS):** Baseado em destilação atmosférica para remoção de parte da água, seguindo-se vaporização e destilação a vácuo de uma fração (*slip fraction*) da corrente de MEG efluente da destilação atmosférica o que permite a total eliminação de sais e quase toda a água da *slip fraction*. A tecnologia SS é a mais utilizada na recuperação de MEG em plataformas *offshore*.

Visando analisar o desempenho de tais processos, que operam, sem exceção, em cenários *offshore* com severa limitação de recursos, torna-se de importância determinar o consumo energético de cada alternativa, além de avaliar-se índices econômicos de desempenho como os valores de CAPEX (*Capital Expenditures*) e OPEX (*Operational Expenditures*). Tais análises

poderão ser úteis para subsidiar tomadas de decisão no contexto de construção de uma hipotética nova planta de recuperação de inibidores de hidratos.

I.2 -Objetivo e Metodologia

O presente trabalho tem como principal objetivo comparar os processos citados de recuperação de MEG, Etanol e Metanol. Os três processos são comparados através da resolução de balanços de massa e energia dos seus fluxogramas respectivos em simulador HYSYS. Após a simulação, seguiram-se os cálculos de dimensionamento, CAPEX, OPEX e consumo energético de cada processo.

Para permitir isto, foram realizadas as seguintes etapas:

- **Etapa Zero:** Foram estabelecidas premissas claras e simples de utilização e processamento de inibidores MEG, Etanol e Metanol para permitir a comparação de tecnologias em bases consistentes e justas.
- **Etapa Um:** Foram sintetizados os fluxogramas de processo de recuperação de cada um dos inibidores MEG, Etanol e Metanol, e estabelecidas as respectivas condições básicas de operação, sempre em consonância com o quadro de premissas levantadas na Etapa Zero.
- **Etapa Dois:** Os três processos foram simulados estacionariamente em ambiente HYSYS, de modo a possibilitar o conhecimento a respeito das propriedades físicas das correntes, bem como dos consumos energéticos respectivos;
- **Etapa Três:** Com o fluxograma resolvido em termos de balanço de massa e energia, realizaram-se os dimensionamentos dos principais equipamentos envolvidos em cada alternativa mediante ferramentas em modo *Design* do próprio HYSYS;
- **Etapa Quatro:** Por fim, utilizando-se o pacote CAPCOST de metodologias de análise econômica, foram estimados os valores anualizados de CAPEX e OPEX de cada alternativa de recuperação de inibidores MEG, Etanol e Metanol.

I.3- Descrição do Trabalho

O presente trabalho apresenta-se dividido em 5 capítulos e cada um destes com uma função principal, descrita abaixo.

O presente Capítulo I faz breve introdução sobre inibidores termodinâmicos de hidratos com destaque para a inibição de hidratos em ambiente *offshore*, além de descrever a motivação, metodologia adotada e objetivos principais do trabalho.

O Capítulo II expõe a revisão bibliográfica do trabalho, enfatizando conceitos chaves como “garantia de fluxo”, formação de hidratos e seus métodos de inibição, além dos principais processos de recuperação dos agentes inibidores.

O Capítulo III apresenta primeiramente as premissas gerais e específicas utilizadas nas simulações e as discute, além de descrever a implementação dos fluxogramas dos processos no ambiente HYSYS.

O Capítulo IV descreve a metodologia econômica utilizada no trabalho e discute seus resultados para os processos estudados.

O Capítulo V compila as principais conclusões acerca dos três processos analisados ao longo de todo o trabalho.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II.1 – Garantia de Fluxo

O termo “Garantia de Fluxo” – *Flow Assurance* – engloba uma gama de fatores dentro da indústria de exploração e produção de óleo e gás, podendo-se citar o fluxo do fluido, a transferência de calor e questões de química de produção que têm consequências importantes para o transporte de hidrocarbonetos do reservatório para as unidades de processamento (Pickering et al., 2009). O termo em questão foi criado pela Petrobras no início da década de 90 e atualmente é conhecido na literatura internacional como “*Flow Assurance*” (WATSON et al., 2003).

A formação de sólidos que se depositam no interior de unidades de processamento de óleo e gás como tubulações e unidades de transmissão de hidrocarboneto oriundos do poço, tem sido documentada e vêm causando importantes problemas, principalmente entupimentos das linhas e *pipelines*, levando a relevantes problemas de segurança e de operação.

Esse capítulo apresenta informações pertinentes a respeito de um dos principais problemas relacionados à garantia do fluxo na indústria de óleo e gás. Enfatiza-se a formação de hidratos de gás natural, bem como sua prevenção sem aprofundamento nas questões relativas à problemas de corrosão e/ou incrustação em tubulações. Tais questões também se mostram arraigadas à formação de hidratos e podem representar outras formas de depósito de sólidos no interior das tubulações.



Figura 1: Exemplo de fluxo multifásico no interior de tubulação submarina

Fonte: (G. Owren, 2012).

II.1.1 – Hidratos e a Não Garantia de Fluxo

A não prevenção de formação de hidratos pode influenciar diretamente na segurança de plataformas e plantas *offshore*. Relatos de acidentes, envolvendo óbitos de operadores e outros trabalhadores, já foram atribuídos à formação de *plugs* de hidratos. Os problemas referentes à formação de hidratos possuem 3 características principais. (SLOAN, 1998):

- *Plugs* de hidratos podem se descolar das paredes e atingir altíssimas velocidades. Em 1997, durante um teste de campo na Deep Star Wyoming, relatou-se a presença de *plugs* de hidrato com tamanhos variados e velocidades atingindo 60m/s. Tais velocidades e massas podem gerar momento o suficiente para causar dois tipos de falhas em um orifício, obstrução (flange ou válvula) ou mudança brusca na direção (curvatura, cotovelo ou T). O impacto gerado pelo hidrato pode fraturar a tubulação e/ou a compressão extrema do gás pode causar ruptura de tubulação;
- Hidratos podem formar *plugs* múltiplos ou isolados, sem que haja um método de prever qual tipo irá ocorrer. Grandes diferenças de pressão podem ocorrer entre os *plugs*, mesmo quando a extremidade de descarga dos *plugs* encontra-se despressurizada;
- Hidratos podem conter até 180 volumes (CNTP) de gás por volume de hidrato. *Plugs* de hidratos podem ser dissociados por aquecimento, causando aumento de pressão pela liberação de gás. Entretanto, em ambiente *offshore* a opção de aquecimento para prevenção de hidratos não é utilizada, principalmente devido aos custos não triviais associados e outras questões econômicas decorrentes das enormes distancias e comprimentos envolvidos.

Riscos de Segurança de Deslocamento de Hidratos

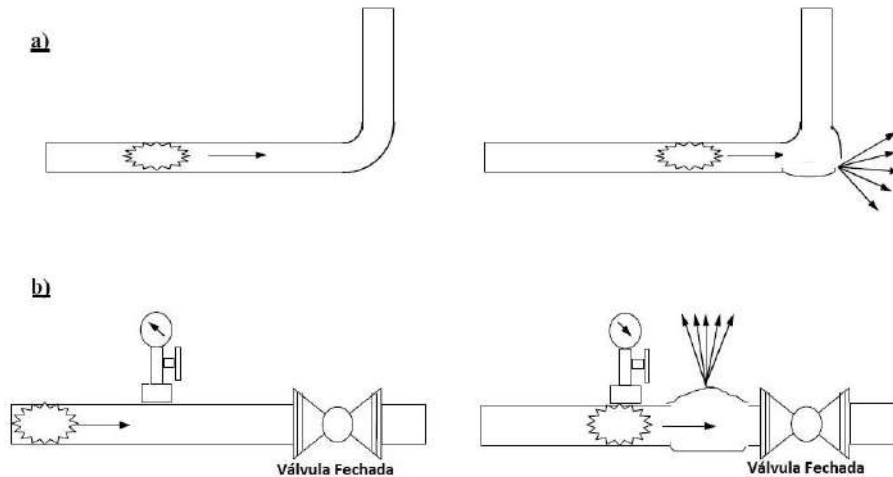


Figura 2: a) Plug de hidrato desloca-se a altíssimas velocidades até bater de encontro uma curvatura na tubulação e rompe-la b) Plug de hidrato a altas velocidades pode causar altas pressões, levando a rompimento da tubulação. Fonte: Adaptado de Sloan , 1998

Grande parte dos engenheiros que atuam em campo descrevem como “granizo em telha de zinco” (*hail-on-a-roof*) o som gerado pelos pedaços de hidratos ao colidirem com as paredes das tubulações. Tais partículas podem se acumular em grandes massas, ocupando um volume considerável, podendo ocupar centenas de metros de tubulação. Tentativas de expulsar o *plug* da tubulação aumentando a pressão *upstream* irão resultar na formação de mais hidratos e uma possível ruptura de tubulação. O modo como esses hidratos se formam e seus mecanismos de inibição serão discutidos nos próximos itens.

II.2 – Hidratos e sua Formação

Os hidratos são compostos cristalinos semelhantes ao gelo formados por água e moléculas de gás aprisionadas nas cadeias formadas pelas moléculas de água (NOTZ et al., 1996). Muitas vezes na literatura os hidratos de gás são também denominados como clatratos.

A maior parte dos problemas ocasionados pela formação de hidratos em um processo de exploração *offshore* ocorre entre a entrada do poço e a descarga da plataforma (SLOAN et al., 1998). É possível notar na Figura 3, a qual mostra de forma simplificada um processo de exploração *offshore*, os principais locais com maior potencial para formação de hidratos

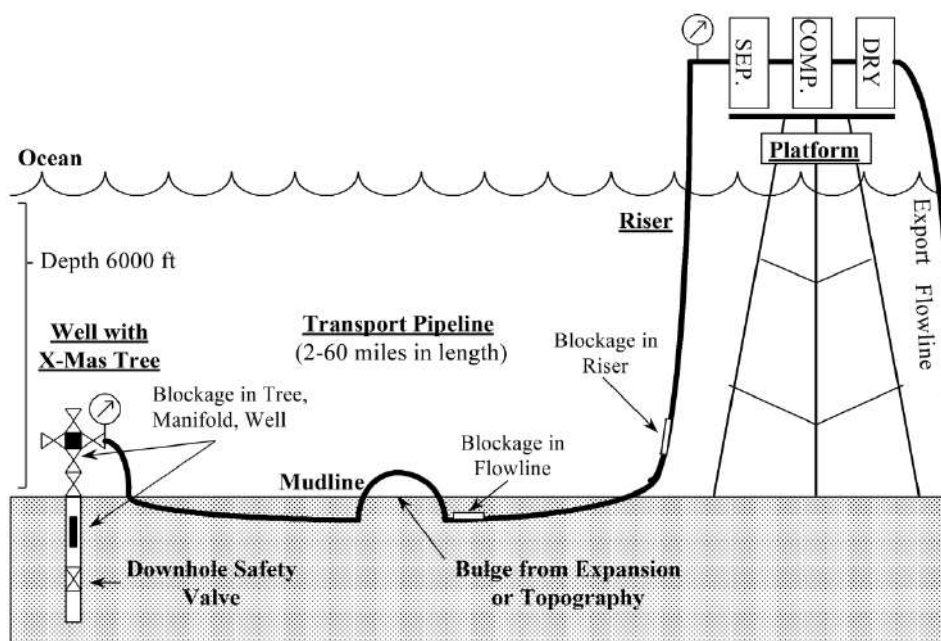


Figura 3 : Esquema simplificado de exploração de gás *offshore*. Fonte : Sloan (1998)

A formação de hidratos em poços é uma ocorrência que depende bastante das condições de operação da planta, sendo difícil prever onde exatamente haverá sua formação. (SLOAN et al., 1998) Entretanto, durante o processo de exploração, os pontos onde mais comumente ocorrem formações de hidratos são: 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).



Figura 4: Hidratos formados em tubulação no Campo de Namorado, Bacia de Campos.

Os cristais de hidrato, ou clatratos, são geralmente formados por gases metano, etano, propano e suas misturas. Entretanto, outros gases de baixo peso molecular também já foram identificados na formação hidratos, como: SO_2 , N_2 , H_2S e CO_2 . (PAEZ et al., 2001). Pelo fato de sua estrutura encapsular gases em um retículo de água congelada, muitas vezes o hidrato é chamado de gelo que queima, devido à presença de gases como o metano.

Os métodos computacionais para a estimativa do equilíbrio termodinâmico para a formação de hidratos foram iniciados por Van der Waals e Platteuw (1959). O entendimento do equilíbrio e da cinética de formação de hidratos e de sua dissociação é de extrema importância para a indústria petrolífera (ENGLEZOS et al., 1987).

Os hidratos podem se cristalizar na forma de uma de três estruturas cristalinas: estruturas I, II e H, como demonstrado na Figura 5. As propriedades físicas das estruturas I, II e H são bastante semelhantes às do gelo, tendo em vista que aproximadamente 85% da base molecular dos hidratos é formada por moléculas de água.

A formação do hidrato é caracterizada pelo envolvimento de uma molécula de gás por moléculas de água agrupadas por pontes de hidrogênio. A presença de moléculas de água em

concentrações suficientemente altas no ambiente é crítica para a estabilidade do retículo cristalino que irá aprisionar a molécula de gás no seu interior. Como visto anteriormente, a maior parte dos gases encapsulados nos hidratos são apolares, dessa forma, sua estabilização ocorre através de interações por forças de Van der Waals. O tamanho da molécula de gás aprisionada no retículo será determinante para a definição da estrutura que irá tomar o hidrato.

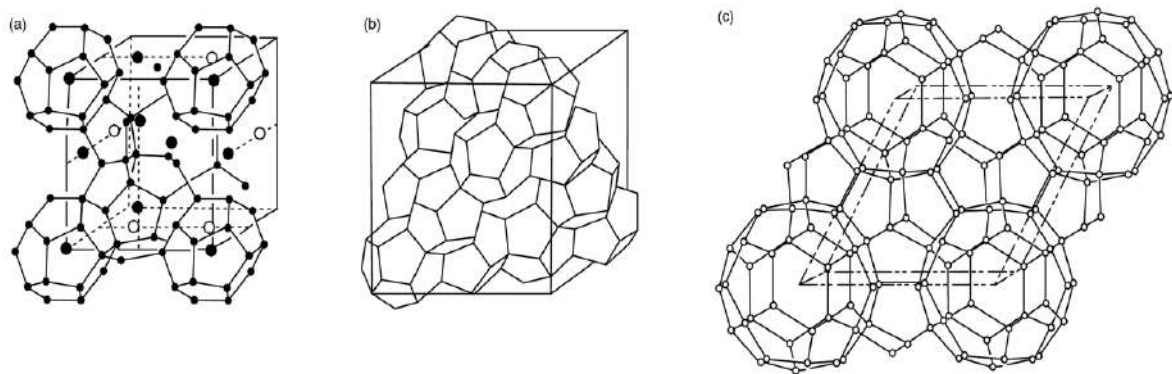


Figura 5: Estruturas cristalinas dos hidratos - (a) Estrutura I (b) Estrutura II (c) Estrutura H.
Fonte: TEIXEIRA, 2014

Hidratos representam um importante problema à medida que vão se depositando nas paredes das tubulações, acarretando a formação de *plugs*. Como mencionado anteriormente, essa situação pode resultar no entupimento das tubulações, aumento da pressão no sistema e eventualmente uma parada da planta de produção.

A remoção dos *plugs* de hidratos nos sistemas de produção *offshore* ou nos sistemas de transmissão coloca em voga questões de segurança que podem representar altos custos financeiros e de tempo para a operação. Por essa razão, a formação de hidratos em sistemas de produção *offshore* deve ser prevenida efetivamente e de forma econômica para garantir a operação normal das plantas (MOKHATAB et al.,). Desta forma sabendo-se que as condições de formação de hidratos assemelham-se às condições de exploração em águas ultraprofundas, tais como temperaturas baixas (de 0°C a 4°C) e alta pressão de *welheads* e *flowlines*, e que tal formação indesejada acarreta não só problemas operacionais, mas também de segurança (SLOAN et al. 1998), buscar maneiras de evitar a formação de hidratos torna-se de extrema importância para a indústria *offshore* de gás e do petróleo. Nessa vertente, visando-se a evitar esta formação indesejada, a injeção de inibidores vem sendo amplamente empregada. Os principais inibidores

utilizados em processos *offshore* podem ser classificados como: termodinâmicos, cinéticos e anti-aglomerantes ou dispersivos (CHANDRAGUPTHAN,2011).

II.3 - Inibidores de Formação de Hidratos

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 (SLOAN et al.,1998). A Figura 6 a seguir ilustra um mapa termodinâmico típico de formação de hidratos de metano

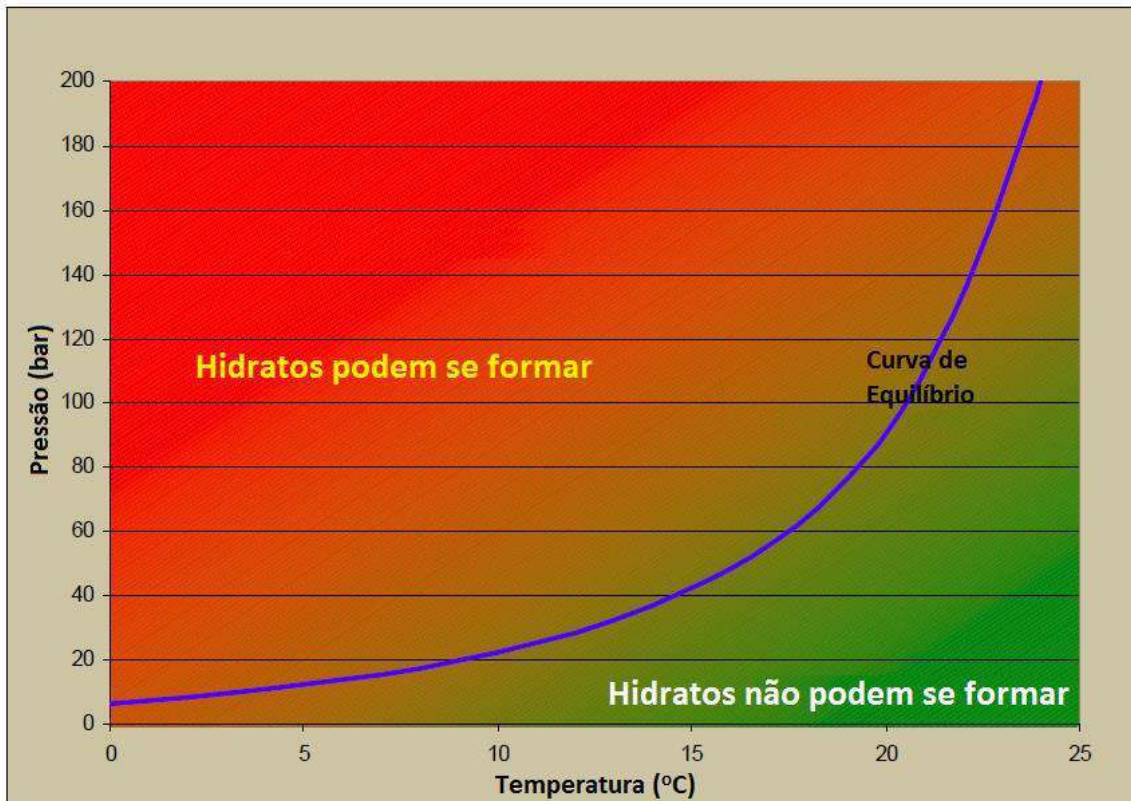


Figura 6: Curva de formação de hidratos Fonte: TEIXEIRA, 2014

O controle e remediação de hidratos é um dos maiores desafios no desenvolvimento dos campos de petróleo e gás. Um enorme esforço é requerido para fazer um sistema de produção que realize o controle de hidrato com aceitável nível de risco. O uso de uma ou outra tecnologia leva em conta a eficiência de seu resultado além de seus custos associados (COCHRAN, 2003).

Os primeiros métodos para evitar a formação de hidratos basearam-se nos três principais fatores de formação desse produto:

- Presença de água no sistema;
- Baixas temperaturas e

- Altas Pressões

Em geral busca-se manter uma quantidade mínima de água dissolvida no gás, porém mostra-se custoso um processo de remoção de água entre a cabeça do poço e a plataforma. Outra possibilidade seria manter altas temperaturas e/ou baixas pressões nos sistemas, entretanto tais ações também apresentavam custos proibitivamente altos. A resposta economicamente adequada veio com a proposição de injeção de inibidores de formação de hidratos (SLOAN et al., 1998).

A forma comum de ação dos inibidores termodinâmicos de hidratos é buscar manter o sistema fora da região de formação de hidratos pela redução do potencial químico (ou da fugacidade) da água mediante solubilização de espécie oxigenada ou iônica nesta. No contexto da Figura 6 anterior, a ação de um inibidor termodinâmico corresponderia a deslocar a fronteira de formação de hidratos (i.e. curva de hidrato) para a esquerda; isto é, reduzindo a temperaturas limite em que a formação de hidratos é incipiente em uma dada pressão.

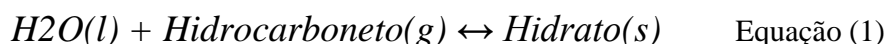
II.3.1 - Inibidores Termodinâmicos

Linhas submarinas tipicamente não possuem um isolamento térmico altamente eficiente e requerem algum tipo de inibição química, não só para prevenir a formação de hidratos nos oleodutos, mas também para prevenir o entupimento durante as condições de início de operação da plataforma ou de encerramento de operação. (NOTZ et al., 1996)

Os inibidores termodinâmicos são comumente injetados nas linhas de processamento, em sua maioria sendo injetados nos *pipelines* e/ou na cabeça do poço. A seleção de tais inibidores baseia-se principalmente nos custos de sua recuperação e facilidade de injeção. Historicamente, alcoóis e glicóis são considerados os principais inibidores termodinâmicos de formação de hidratos (ATILHAN et al., 2012). Um requisito central para um inibidor termodinâmico é que ele interaja fortemente e de forma atrativa (e.g. via pontes de hidrogênio ou solvatação de íons) com água líquida. Disto resulta que inibidores termodinâmicos são normalmente moléculas oxigenadas com hidroxilas (-OH) e/ou sais iônicos solúveis em água.

A ação de tais inibidores consiste basicamente na formação de pontes de hidrogênio com moléculas de água em fase líquida, de modo que essa interação entre os inibidores e a água mantém esta última liquefeita, prevenindo que esta forme seu característico retículo cristalino em fase sólida, evitando assim o aprisionamento das moléculas de gás. (KELLAND et al., 1995). As moléculas dos inibidores termodinâmicos ao interagirem com as moléculas de água alteram o equilíbrio de formação do hidrato, reduzindo o potencial químico da água e, conseqüentemente, reduzindo a espontaneidade da formação de hidratos, estabilizando-a na fase líquida. (Wu et al., 2007)

Como visto anteriormente, a presença do inibidor termodinâmico altera o equilíbrio químico de formação do hidrato. Dessa forma, a Equação (1) a seguir será deslocada no sentido reverso, formando água na fase líquida, a qual será absorvida pela fase líquida do inibidor, além de manter o hidrocarboneto (HC) como gás livre.



Analisando a termodinâmica desse processo de inibição, podemos escrever a seguinte equação para a variação de Energia Livre de Gibbs de formação (reação) de hidrato com n moléculas de H₂O por molécula de hidrocarboneto (HC):

$$\Delta G = \mu_{Hid} - n \cdot \mu_{H_2O} - \mu_{HC} \quad \text{Equação (2)}$$

Sabe-se que o potencial químico do gás é basicamente dado pela pressão e temperatura, fatores que normalmente não são alterados no sistema devidos aos altos custos. O potencial químico do hidrato também não pode ser alterado, entretanto, através do inibidor é possível alterar (deprimir) o potencial químico da água líquida:

$$\mu_{H_2O} = \mu^{\circ}_{H_2O}(T,P) + RT\ln(a_{H_2O}) = \mu^{\circ}_{H_2O}(T,P) + RT\ln(Y_{H_2O}X_{H_2O}) \text{ Equação (3)}$$

Se houver diluição da água com inibidor para diminuir a fração molar de água X_{H_2O} , o potencial químico da água será menor e a reação de formação de hidrato (Equação 1) será desfavorecida termodinamicamente e deslocada para a esquerda (SANDENGEN et al., 2010). Estes efeitos serão ainda mais intensos se o inibidor interagir com a água atrativamente, desenvolvendo Energia Livre de Gibbs de Excesso negativa, o que implica no coeficiente de atividade de água menor que a unidade ($Y_{H_2O} < 1$). Esta característica ($G^E/RT < 0$) ocorre marcadamente no caso do MEG como inibidor em qualquer razão MEG/H₂O e menos intensamente com Etanol e Metanol.

Dentre os principais alcoóis utilizados como Inibidores Termodinâmicos podem-se citar o Metanol e o Etanol como os principais agentes. Já entre os glicóis, o Monoetileno glicol (MEG) possui o maior destaque, mas outros glicóis como dietileno-glicol, trietileno-glicol e propileno-glicol também possuem ampla utilização (DEMIRBAS, 2010; RIAZ et al., 2011).

Além de alcoóis e glicóis, alguns eletrólitos (sais iônicos) vêm sendo utilizados em soluções concentradas também como inibidores termodinâmicos. (JAGER et al., 2002). Entretanto, sua utilização deve possuir um alto nível de controle, pois o próprio inibidor pode acabar precipitando sais sólidos indesejáveis, levando à formação de incrustações dentro das linhas e favorecendo processos corrosivos. Um exemplo de Inibidor do tipo eletrólito que pode ser utilizado é o de solução concentrada de NaCl.

Dentre as principais vantagens da utilização de inibidores termodinâmicos, podemos citar sua grande eficiência, histórico de utilização e experiência comprovadas, seja em laboratório ou em operações *offshore*. 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), além de potencial de corrosividade no caso dos inibidores iônicos. Tais desvantagens acarretam um aumento de custos (CAPEX e OPEX) ao projeto. (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

II.3.1.1 – Metanol x Etanol x MEG

Dentre os principais alcoóis utilizados como inibidores termodinâmicos, pode-se citar o Metanol (CH_3OH) como o mais utilizado pela indústria do petróleo. Uma das principais razões para tal é sua comprovada vantagem em relação ao custo-benefício dentre os alcoóis, tornando-se o mais usado mundialmente. Sabe-se também que a inibição à formação de hidratos torna-se menor à medida que as cadeias parafínicas dos alcoóis ficam maiores. Dessa forma, por possuir a menor estrutura molecular dentre os alcóóis, o Metanol mostra-se mais efetivo que seus principais concorrentes, como o Etanol e o Isopropanol (SLOAN et al., 1998). A Figura 7 abaixo demonstra a utilização do Metanol como inibidor termodinâmico em diferentes concentrações em ambiente *offshore*.

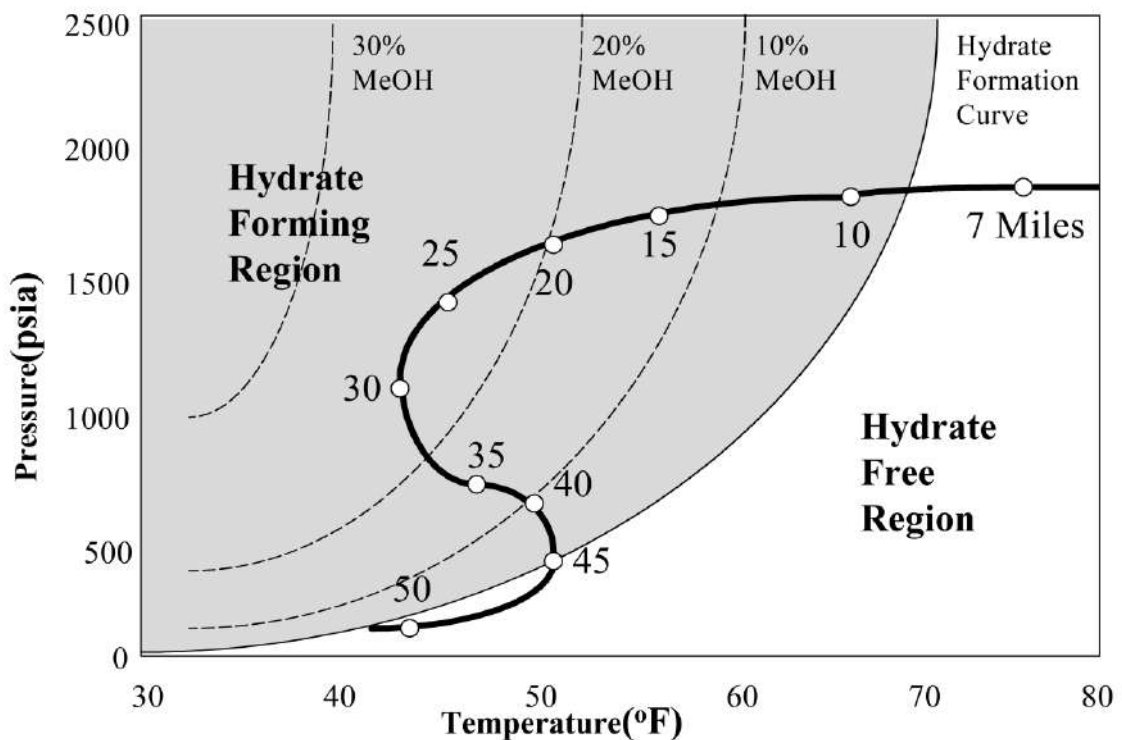


Figura 7: Exemplo da ação do Metanol como Inibidor Termodinâmico em ambiente *offshore*
Fonte: SLOAN, 1998

Como mencionado anteriormente, quanto maior a cadeia parafínica do álcool, menor será sua eficiência quanto à inibição de formação de hidratos. Com isso, o Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), que possui maior cadeia parafínica que Metanol, seria um inibidor inferior. Todavia, o Etanol apresenta a segunda menor estrutura molecular dentre os alcoóis, surgindo como uma interessante opção para inibição de hidratos nas regiões em que o Etanol tem custo inferior ao Metanol. Entretanto, sua utilização limita-se bastante à América do Sul e mais precisamente ao Brasil, principalmente pelo fato de ser *commodity* abundante no País.

Além da importante razão mercadológica citada, o Etanol apresenta uma grande vantagem em relação à sua toxicidade quando comparada com o Metanol, sendo o Etanol menos tóxico que o Metanol.

Outro importante ponto referente ao Etanol é o fato de sua solução com água formar azeótropo em certa faixa de pressões. O azeótropo consiste em uma mistura de duas ou mais substâncias que, a certa composição, possui um ponto de ebulição constante e fixo, comportando-se como uma substância pura e não sendo possível separar seus componentes por processo de destilação simples. A Figura 8 abaixo apresenta uma curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura de Etanol e água em pressão atmosférica.

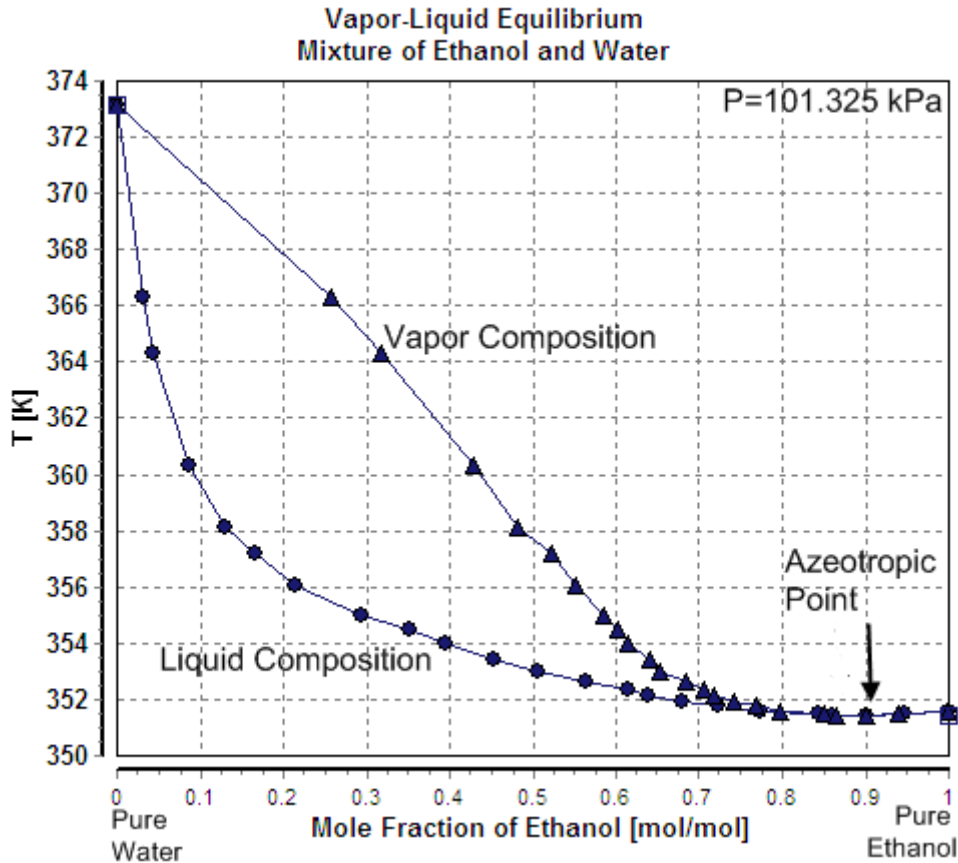


Figura 8: Equilíbrio Líquido-Vapor de uma mistura de Etanol e Água a pressão constante de 101,325kPa

Como percebe-se na Fig. 8, o azeótropo Etanol-H₂O está próximo de 90% w/w em Etanol. Essa informação é relevante para que a recuperação de Etanol possa ser dimensionada no contexto do Processo Tradicional (PT). De imediato, a recuperação de Etanol anidro está fora de questão, posto que apenas destilações simples estarão envolvidas em um fluxograma PT para reduzir custos, e estas operações não podem quebrar o azeótropo. Além disto, o OPEX da recuperação cresce à medida que o inibidor recuperado se aproxima da composição azeotrópica. Portanto, como será visto posteriormente, buscou-se utilizar uma margem de segurança na recuperação do Etanol, tendo como meta a recuperação de Etanol a 85% w/w, portanto aquém do azeótropo.

Com relação aos glicóis usados como inibidores termodinâmicos, o Monoetileno glicol (MEG) possui destaque, tendo a estrutura molecular mais simples entre os glicóis (HOCH₂CH₂OH). MEG tornou-se o anti-hidrato mais usado devido à sua eficiência técnica, baixos custos e disponibilidade. Contendo dois grupos hidroxila (-OH) comuns aos glicóis, o MEG possui um *flash point* de 111°C e é significativamente menos inflamável que o Metanol e o

Etanol. Entretanto, similarmente aos alcoóis já citados, o MEG possui um odor alcoólico distinto e também é solúvel em água. Sua alta viscosidade (21 cP @ 20°C) representa um dos maiores obstáculos relacionados à utilização do MEG sem que haja obstrução do fluxo. Quanto à sua toxicidade, o MEG se apresenta moderadamente tóxico para humanos e seus maiores riscos estão relacionados com contato direto com grandes quantidades do produto, visto que a pele humana pode absorve-lo rapidamente. Os principais efeitos dessa exposição à grandes quantidades podem ser uma rápida indução ao sono, dificuldades respiratórias e mau funcionamento dos rins. (STEINBAKK et al.,2012).

Com relação à questão ambiental, o MEG é classificado pela *Climate and Pollution Agency* (CPA) como um aditivo verde, o que demonstra seu caráter menos agressivo ao meio ambiente (STATOIL, 2009). Uma outra questão favorável ao MEG é seu reconhecido poder de prevenção de corrosão em *pipelines* (TEIXEIRA , 2014). Além de tais vantagens citadas, cabe ressaltar que a existência dos dois grupos hidroxila nos glicóis confere uma vantagem ao MEG em comparação com os alcoóis aqui listados, visto que ele possuirá um maior potencial de realizar ligações de hidrogênio com a água. Outra vantagem relevante é seu maior peso molecular em comparação com o Metanol e o Etanol, o que acarreta ao MEG menor volatilidade e, por consequência, menor índice de perda por captura na fase do gás natural, além de maior facilidade de desidratação por destilação quando comparado com os alcoóis listados anteriormente (CHANDRAGUPTHAN, 2011). A Tabela 1 apresenta uma visão comparativa entre alguns aspectos relevantes dos três inibidores termodinâmicos aqui citados.

Tabela 1: Comparação de Características entre Metanol, Etanol e MEG

	Metanol	Etanol	MEG
Fórmula Molecular	CH ₄ O	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₆ O ₂
Peso Molecular (g/mol)	32	46	62
Ponto de Ebulição (°C)	64.7	78.4	198
Pressão de vapor a 20°C (kPa)	12.5	5.7	0.011
Ponto de Congelamento (°C)	-98	-112	-13
Densidade a 20°C (kg/m³)	792	789	1116
Viscosidade a 20°C (cP)	0.50	1.2	21
Flash Point (°C)	12	16.6	111
Preço F.O.B (USD/kg)	2,27	0,80	1,25

II.3.2 – Inibidores Cinéticos

Inibidores cinéticos são em sua maioria polímeros solúveis em água. Tais inibidores usualmente consistem de outras pequenas moléculas orgânicas, as quais são adicionadas para aumento de sua eficiência (STORR et al., 2004).

Diferentemente dos inibidores termodinâmicos, os inibidores cinéticos não atuam deslocando a curva de equilíbrio de formação do hidrato. O propósito dos inibidores cinéticos é atuar de forma a retardar a nucleação do hidrato e o crescimento do retículo cristalino. O tempo de indução/atraso depende do grau de subresfriamento do sistema. O grau de subresfriamento consiste na diferença entre a temperatura de dissociação do hidrato e a temperatura de operação a uma determinada temperatura a uma dada pressão e é considerada a força motriz de formação do hidrato. (CARROLL et al., 2009) Os inibidores cinéticos comerciais possuem em sua maioria um grau de subresfriamento máximo próximo de 9°C e 10°C.

Devido ao fato de apresentar consumo inferior, em comparação aos inibidores termodinâmicos, os inibidores cinéticos estão se tornando cada vez mais utilizados, afetando diretamente CAPEX/OPEX nos projetos. (TIAN et al., 2011). Exemplos comuns de inibidores cinéticos utilizados atualmente são a poli-N-vinilpirrolidona (PVP) e a poli-N-vinilprolactana (VILLANO et al., 2009) , cujas estruturas estão ilustradas na Figura 9.

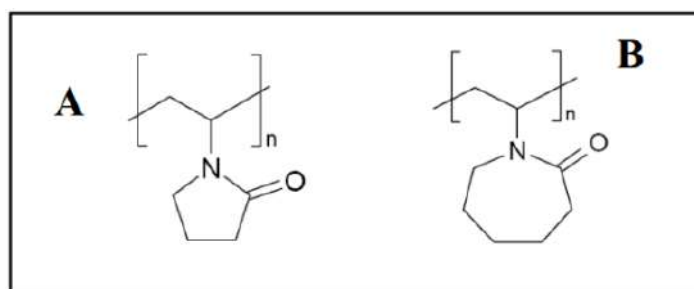


Figura 9: Inibidores cinéticos mais utilizados: (A) poli -N-vinilpirrolidona e (B) poli-N-vinilcaprolactana.

Nos últimos anos os esforços em aumentar a performance dos inibidores cinéticos têm levado à combinação destes com outros produtos. Um exemplo importante é a utilização de inibidores cinéticos em conjunto com inibidores de corrosão no Mar do Norte (PHILLIPS et al., 1998). Existem também casos recentes de utilização conjunta de inibidores termodinâmicos e cinéticos, obtendo-se resultados expressivos, com tempos de indução mais longos e graus de

resfriamentos maiores do que casos em que tais inibidores foram utilizados sozinhos (ZHENG et al., 2001).

II.3.3 - Inibidores Anti-Aglomerantes.

Os inibidores anti-aglomerantes são considerados, assim como os cinéticos, inibidores de baixa dosagem. Uma das principais causas para isso é o fato de que sua concentração efetiva apresenta-se abaixo de 1% em peso. (IGBOANUSI et al., 2011). A ação dos anti-aglomerantes consiste na prevenção da aglomeração dos cristais de hidrato em tamanhos grandes. Dessa forma, a formação dos cristais de hidrato permanece ocorrendo, porém não causam entupimento e podem ser transportados pela *pipeline* sem que haja acúmulo de sólido, visto que o tamanho dos cristais é pequeno. Entretanto, os anti-aglomerantes só poderão atuar com a condição de que haja uma fase líquida de hidrocarbonetos, como, por exemplo, de condensado ou de óleo propriamente dito.

Inibidores anti-aglomerantes mostram-se menos dependentes do tempo e do grau de subresfriamento do sistema, quando comparados com inibidores cinéticos (STORR et al., 2004). Podem-se citar como principais exemplos de inibidores anti-aglomerantes polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol além de copolímero de etileno diamina dibloco de PO-EO. (PAEZ et al., 2001). Estruturas de inibidores aqui citados estão nas Figuras 10 e 11.

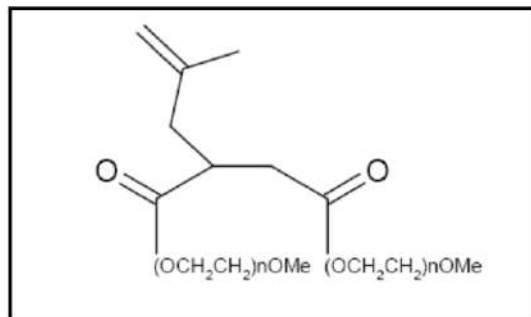


Figura 10: Polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol (Paez , 2001)

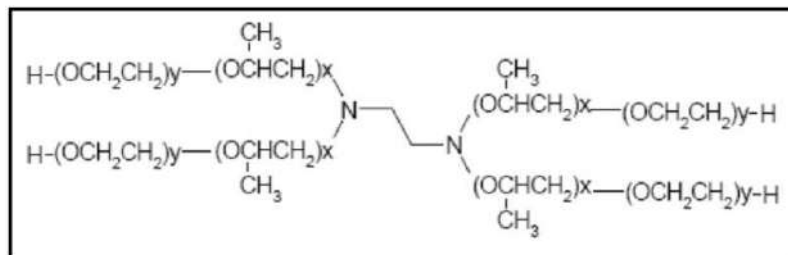


Figura 11: Copolímero de Etileno diamina dibloco de PO-EO

Atualmente, a combinação de inibidores cinéticos e anti-aglomerantes tem se mostrado alternativas para retardar a formação do hidrato e prevenir entupimentos (IGBOANUSI et al., 2011).

II.4 -Processos de Recuperação de Inibidores Termodinâmicos

II.4.1 - Processos de Recuperação de MEG

Como mencionado anteriormente, os inibidores termodinâmicos possuem alta afinidade pela fase aquosa. Entretanto, para que sejam recuperados visando futura reinjeção, a corrente de produção do poço precisa passar por uma série de tratamentos para separar a fase aquosa do óleo e do gás também presentes. A Fig. 12 apresenta de maneira resumida as etapas deste tratamento:

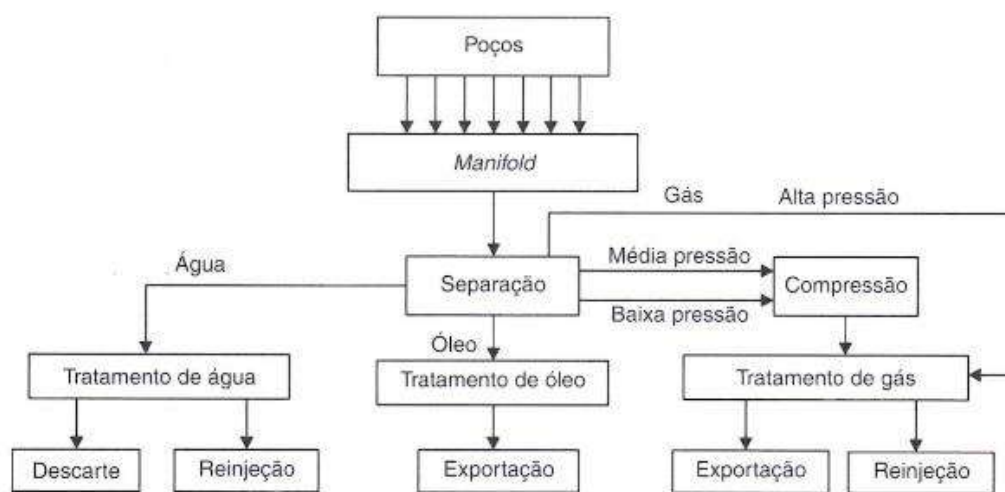


Figura 12: – Diagrama de Blocos Simplificado das Etapas de Processamento Primário. Fonte: BRASIL, 2011

Uma vez separada, a fase aquosa – composta basicamente de MEG, água e sal – será tratada para recuperar o inibidor e, posteriormente, reinjetá-lo. Esta estratégia é conhecida como “circuito fechado” de Recuperação de MEG ou *Closed-loop*.

Basicamente a planta (Fig. 13) consiste num pré-tratamento onde MEG rico é ligeiramente aquecido e despressurizado para remoção de hidrocarbonetos que não foram separados nas etapas anteriores.

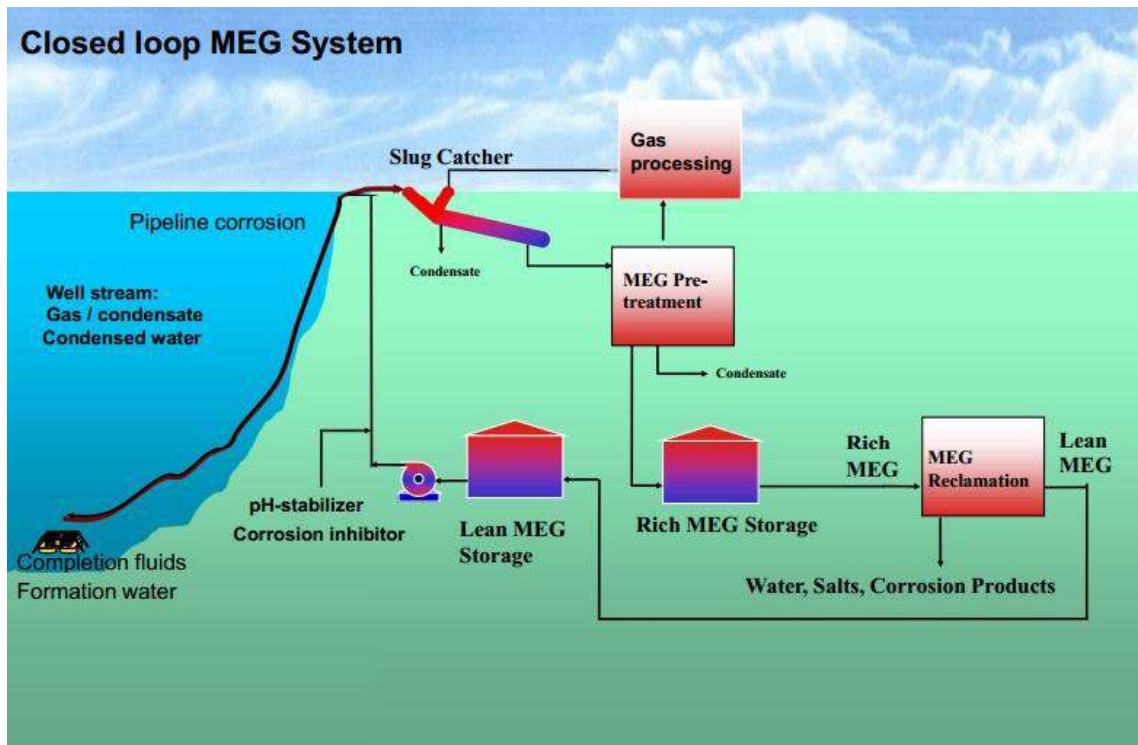


Figura 13: Detalhes do Circuito para Recuperação de MEG. Fonte: SEEREERAM, 2009

Este sistema pode ser classificado como:

- Sistema de Regeneração Convencional (PT – Processo Tradicional)
- Sistema de Recuperação Total (FS – *Full Stream* ou *Full Reclamation*)
- Sistema de Recuperação Parcial (SS – *Slip-Stream*)

Na escolha do sistema ideal a ser adotado, deve-se levar em consideração diversos parâmetros, tais como (TEIXEIRA, 2014):

- Quantidade máxima de sal na corrente final de MEG
- Taxas de água de formação
- Problemas com corrosão e/ou precipitação de sais

II.4.1.1 - Processo de Recuperação Convencional (PT)

É o mais simples e antigo processo dentre os três que serão mencionados. No sistema convencional de recuperação, parte da água é evaporada da corrente de MEG rico. Em princípio, isto pode ser realizado utilizando-se uma coluna de destilação simples acoplada a um *Reboiler* (e.g. tipo Kettle). A água é removida no topo da coluna e o inibidor, (parcialmente desidratado) como líquido, no fundo. (HASANOV et al, 2010). A Figura 14 a seguir ilustra o processo utilizado no campo de Snohvit, na Noruega.

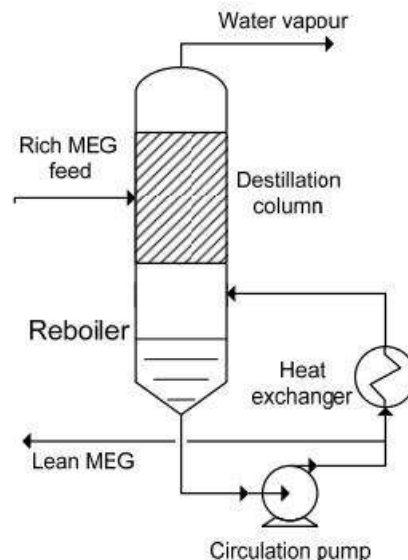


Figura 14: Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG.

No entanto, há plantas de recuperação de MEG, como a de Kollsnes, também na Noruega, que utilizam a mesma configuração dos processos de recuperação de metanol e etanol, com um *Reboiler* acoplado ao fundo da coluna. O processo de remoção da água por destilação simples é conhecido como recuperação ou reconcentração (*regeneration*).

A concentração de MEG na corrente líquida é obtida controlando-se a temperatura e pressão no *reboiler*. Sob condições normais de operação, pode-se atingir uma concentração de MEG no produto de topo menor que 500 ppm. Às vezes, menor que 50-200 ppm. É

imprescindível que o MEG não seja aquecido acima de 165°C, quando ocorre sua degradação em ácidos orgânicos e outros compostos (AKER PROCESS SYSTEMS AS., 2010).

Este sistema apresenta restrições quanto ao seu uso na presença de água produzida, uma vez que esta água, oriunda das operações *offshore*, possui como característica marcante uma alta salinidade, podendo chegar a 120 g L⁻¹. (MACEDO, 2009).

Como estes sais não são voláteis, eles se concentram na fase líquida, composta majoritariamente de MEG, até a saturação, quando começam a precipitar, formando incrustações (*scaling* e *fouling*). Linhas de injeção e superfícies aquecidas, como um trocador de calor, são pontos críticos desta ocorrência. Se não for controlado, o excesso de incrustações pode causar problemas operacionais e necessidade de limpeza do sistema, resultando em paradas frequentes. No pior cenário, a produção de gás é afetada. (AKER SOLUTIONS, 2010).



Figura 15: Incrustação em Reboiler usado no processo convencional de recuperação de MEG

Fonte: TEIXEIRA, 2014

II.4.1.2 - Processo Full-Reclamation de Recuperação (FS)

O processo é assim denominado, pois toda a vazão de MEG rico é vaporizada em vaso de separação *flash* operado a vácuo (pressão reduzida) com reciclo de licor quente. A fase vapor desta operação é levada a uma coluna destilação convencional a vácuo onde a água é destilada no topo e o MEG pobre reconcentrado é obtido no fundo. Para garantir temperaturas mais amenas a fim de evitar a degradação do MEG, a pressão de operação do *flash* é geralmente fixada em torno de 200 a 300mmHg. (NAZZER E KEOGH, 2006). A Figura 16 apresenta um diagrama de blocos simplificado do processo FS.

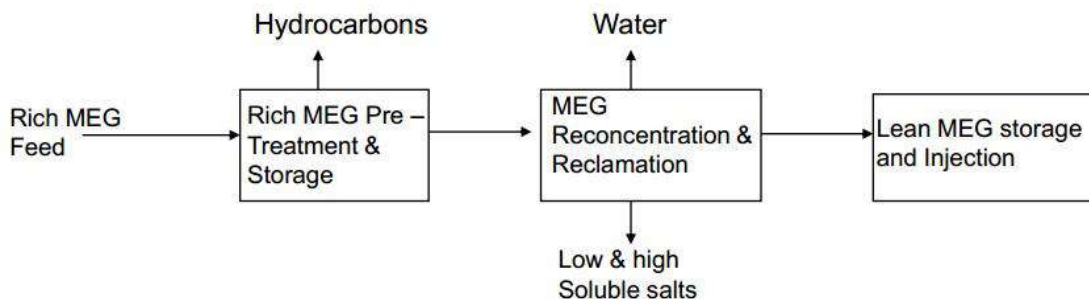


Figura 16: Diagrama de Blocos Simplificado do Processo *Full Reclamation* (FS)
Fonte: Aker Solutions, 2009

Os sais suspensos e as impurezas não-voláteis precipitam na fase líquida, que é rica em MEG, uma vez que o ponto de ebulição deste é muito maior que o da água. Em seguida, os sais são separados por centrifugação ou decantação. Uma parte do MEG é reciclada ao vaso depois de ser aquecida em um trocador de calor.

A parte do processo referente à remoção de contaminantes tais como, sais e produtos de corrosão é conhecida como “*reclamation*”.

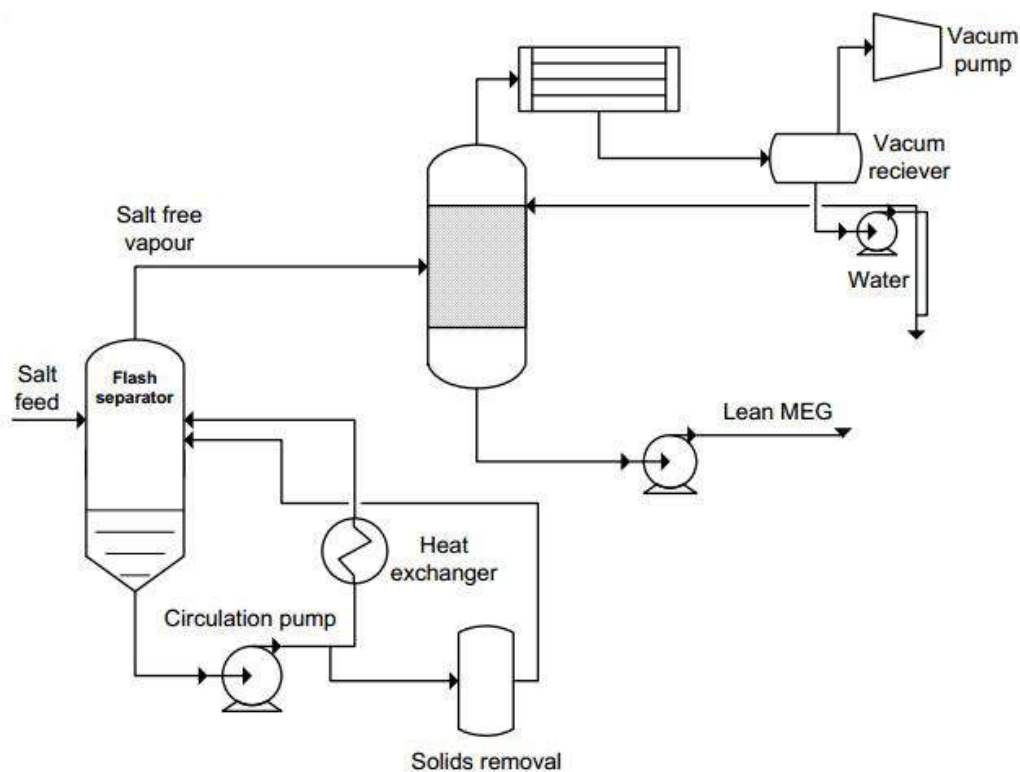


Figura 17: Fluxograma Simplificado do Processo *Full Reclamation* (FS)
Fonte: StatoilHydro, 2008

Neste sistema, primeiramente, a corrente de MEG rico é pré-concentrada em uma coluna de destilação atmosférica (não representada na figura), à semelhança do processo convencional, onde parte da água é removida. Posteriormente, água e glicol são vaporizados a vácuo e todo o sal é removido e separado. O vapor é então alimentado à coluna retificadora, também operada a vácuo, para produzir água limpa e MEG pobre nas especificações do projeto.

O processo *Full-Stream* (FS) é adequado para elevadas cargas de sólidos, quando se espera uma taxa de produção de água de formação igualmente elevada. Contudo, o sistema possui limitações referentes à capacidade. São necessários vários trens de processo em paralelo para operar grandes volumes. Além disso, vaporizar todo o MEG e água demanda muita energia de aquecimento (AKER PROCESS SYSTEMS AS., 2010). Um exemplo de um módulo *Full Reclamation* de recuperação de MEG *offshore* pode ser visto na Fig. 18.



Figura 18: Módulo Full-Reclamation de Recuperação de MEG construído para ser operado no Brasil. Fonte: Aker Solutions, 2010

Esta unidade *offshore* foi concebida pela Aker Solutions para operar no FPSO Gás Santos II (MODEC/PETROBRAS) no Brasil. O módulo está em operação desde 2010 e é capaz de remover até 11600 kg de sais por dia. (SORLI, 2010).

II.4.1.3 - Processo *Slip-Stream* de Recuperação (SS)

De maneira generalizada, o processo *Slip-Stream* é a combinação do processo convencional (*regeneration*) com uma unidade de remoção de sais (*reclamation*). Todavia, apenas uma parte (fração *slip*) da corrente de MEG rico passa pela etapa de remoção de sais, enquanto a outra permanece não tratada (HASANOV et al, 2010).

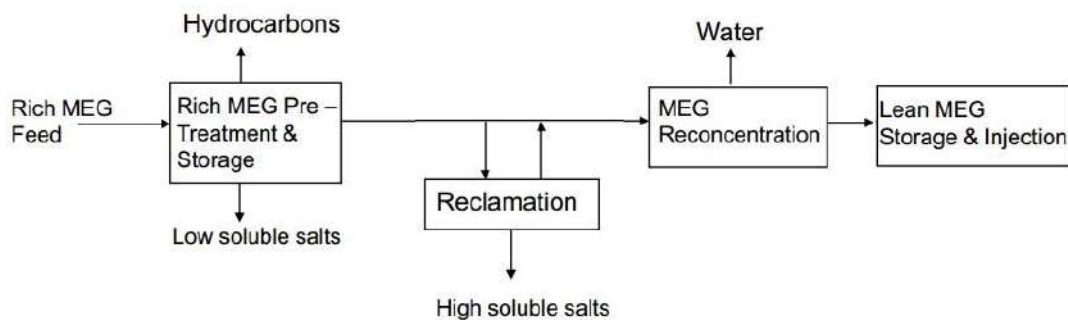


Figura 19: Diagrama de Blocos Simplificado do Processo *Slip Stream* (SS)
Fonte: Aker Solutions, 2009

Este processo apresenta diversas vantagens frente aos outros dois mencionados. Dentre elas, destaca-se a possibilidade de recuperação de aditivos químicos, como inibidores de corrosão e estabilizadores de pH. Ademais, como somente uma parte da corrente é vaporizada, a demanda de energia e, conseqüentemente, o investimento capital necessário para o projeto são menores quando comparados aos outros processos de recuperação de MEG. O conceito SS é altamente dependente da carga de sólidos nas correntes, sendo mais indicado para sistemas cujas taxas na produção de água de formação sejam baixas ou intermediárias (AKER SOLUTIONS, 2008)

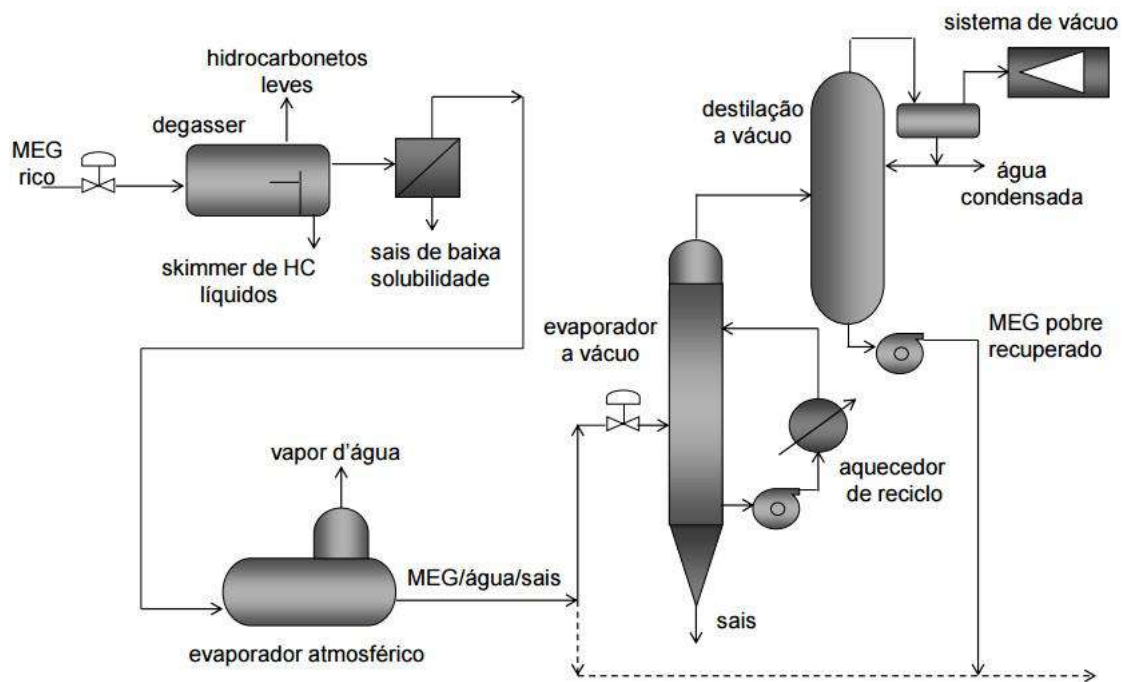


Figura 20: Fluxograma Simplificado do Processo *Slip Stream* (SS). Fonte: ZOUAIN, 2013

Como pode ser observado, após o pré-tratamento, parte da água é removida no evaporador que opera à pressão atmosférica. Em seguida, uma fração desta corrente é encaminhada ao separador *flash* a vácuo, onde a mistura é vaporizada e os sais são removidos. A outra fração não sofre nenhum tipo de tratamento para remoção de sais. O glicol e água vaporizados alimentam uma coluna de retificação que, assim como o *flash*, opera a vácuo. Água pura é destilada no topo, enquanto que o MEG pobre é obtido no fundo da coluna. Esta corrente de MEG pobre concentrado é misturada à corrente não tratada oriunda da primeira coluna.

Desta forma, é possível ajustar a concentração final do MEG pobre que melhor atende às especificações do processo. Além disso, é imperativo que a concentração total de sais dissolvidos não ultrapasse o máximo de 50 g/L aproximadamente. (AKER SYSTEMS AS., 2010)

II.4.2 - Processo Tradicional (PT) de Recuperação para Metanol e Etanol:

O processo tradicional convencional é atualmente utilizado em larga escala para a recuperação de MEG, entretanto, o presente trabalho apresenta uma utilização deste processo para recuperação de Etanol, além de uma variante para a recuperação do Metanol.

De uma forma geral, o processo tradicional terá apenas uma grande diferença quando troca-se o produto a ser recuperado. Devido ao fato de se estar lidando com álcoois, no caso Metanol e Etanol, estes serão recuperados no topo da torre de destilação, enquanto no caso do MEG o agente será recuperado no fundo da torre. Essa diferença se deve ao fato dos álcoois possuírem uma pressão de vapor mais alta que a da água, o que não ocorre com os glicóis, visto que o MEG possui uma pressão de vapor muito inferior à da água.

O sistema tradicional de regeneração possui como seus principais equipamentos um refeedor, trocadores de calor e uma coluna de destilação que irá operar à pressão atmosférica. Sabendo que tal sistema não remove sais, o seu uso em plataformas irá limitar-se, visto que não atende a uma produção contínua de água de formação oriunda de um poço de produção. Este processo é evidenciado na Figura 21 a seguir:

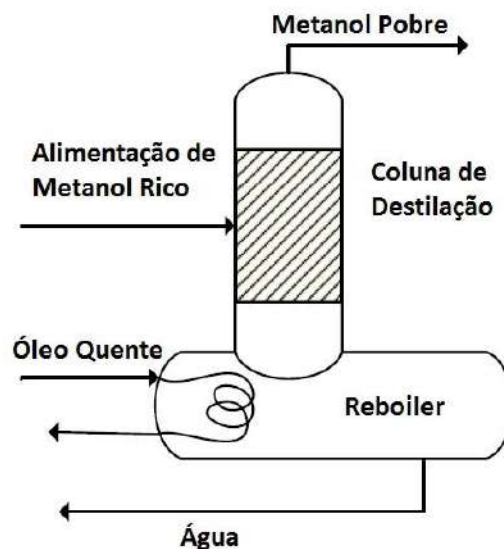


Figura 21: Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de Metanol e Etanol.

Fonte: Adaptado de Sandengen (2012)

Os principais desafios da utilização do processo tradicional de recuperação do Metanol consistem em tentar mitigar efeitos de corrosão dentro dos trocadores de calor, devido à presença de sólidos altamente dissolvidos nas correntes de água e metanol, além de eventuais perdas do Metanol graças a sua alta volatilidade e possíveis acúmulos do hidrocarboneto no interior da coluna, reduzindo seu rendimento. Outro fator preponderante desse processo é a não retirada dos sais da água, podendo levar a incrustações dentro do sistema. Tais fatores, caso não sejam mitigados, podem levar à paradas constantes das plantas.



Figura 22: Exemplo de efeitos de corrosão em equipamento de plataforma *offshore*

Fonte: Statoil, 2009

Algumas grandes empresas, como a Total e a BP, já atuam há alguns anos com o processo tradicional de recuperação de Metanol. Recentemente a Paragon Engineering Services, baseada em Houston, desenvolveu em conjunto com a Total, BP, Marathon e Pioneer um sistema de recuperação de metanol bastante semelhante ao aqui apresentado para a plataforma de Canyon Station. O desenvolvimento desse sistema, que consiste também na utilização do processo de destilação para recuperar o Metanol contido na água, teve o intuito de otimizar as operações dessas empresas no Golfo do México.

Visando mitigar os possíveis efeitos de corrosão e incrustação nos equipamentos, trocadores de calor a base de titânio e pratos das colunas de destilação feitos de aço inoxidável foram utilizados. A utilização desse sistema de recuperação de Metanol representou uma diminuição nos custos de operação da plataforma de Canyon Station de aproximadamente U\$60.000,00/dia, aumentando ainda mais a viabilidade de tais operações.

O processo utilizado na plataforma de Canyon Station envolve a separação de líquidos e gases através de separadores trifásicos. A fase da água é processada em coalescedores de alta eficiência para reduzir a concentração de hidrocarboneto de 1200ppm para menos de 20ppm. Um hidrociclone, utilizado para retirada de areia, e um vaso de desgaseificação são instalados a montante dos coalescedores para garantir sua operação.

A mistura de metanol e água é então processada no sistema de regeneração de metanol, consistindo em pré-aquecedores e uma coluna de destilação, com um reboiler, um condensador total e bombas de refluxo.

Com relação ao Etanol, existe pouca literatura referente ao seu processo de recuperação *offshore*. Supõe-se que, devido ao fato de ser utilizado com mais ênfase apenas no Brasil, o Etanol possua poucos estudos. Entretanto, sabe-se que o processo tradicional é perfeitamente utilizável em sua recuperação.

Assim, entende-se que o processo tradicional mostra-se como uma boa opção de recuperação de inibidores, mas possui suas ressalvas. Apesar de demonstrar que a médio e longo prazo tal processo possa apresentar problemas como incrustações e corrosão, caso medidas preventivas sejam tomadas é possível que o processo tradicional seja considerado operacional por um prazo mais longo.

Capítulo III – Implementação HYSYS dos Fluxogramas

III.1.1 – Premissas Gerais 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, Inibidor Termodinâmico e sal após os pré-tratamentos mencionados;
- O componente salino não é representado na simulação;
- Composição do Inibidor rico a ser tratado (em peso): 55% água + 45% agente inibidor
- Vazão mássica da corrente de alimentação a ser tratada: 4167 kg/h
- Corrente de alimentação deve estar à 20°C e 1 bar;
- Corrente final de produto recuperado deve estar à 40°C e 10 bar;
- Corrente final de produto recuperado deve conter 85% em peso do agente inibidor;
- Especificação da corrente de água tratada: mínimo de 99,99% em massa de água;
- Utilizou-se como padrão de razão de refluxo máxima um valor de 1,3;
- A corrente de água a ser descartada deve estar à 40°C;
- Resfriadores são concebidos como trocadores de calor com água do mar como água de resfriamento;
- As correntes de Água de Resfriamento entram a 20°C (temperatura da água do mar) e saem a 50°C.
- Energia de utilidades quentes oriunda de eletricidade;

As premissas gerais foram estabelecidas visando à possibilidade de se analisar os resultados das simulações de maneira uniforme. Dessa forma, as especificações relativas às temperaturas, pressões e composições das correntes chaves dos processos atuam de forma a padronizar tais correntes, além de padronizar os objetivos dos processos. Um ponto relevante de tais especificações refere-se à não utilização do componente salino (NaCl) nas simulações. Baseando-se em Teixeira (2014), tem-se que a utilização de um pacote termodinâmico iônico nas simulações, representando os componentes salinos nas correntes, resultou em diferença inferior a

1% nas cargas térmicas chaves do processo. Por ser esta diferença irrisória, este trabalho optou por não representar os componentes salinos em questão nas simulações.

III.1.2 – Premissas Específicas para o Processo *Slip-Stream* (SS)

- Pacote termodinâmico utilizado na simulação MEG: pacote de glicóis disponibilizado no próprio HYSYS, recomendado para soluções de glicóis e água;
- Pressão de operação do Vaso *Flash* e da coluna que operam a vácuo com $P=0,2 \text{ bar}$;
- Fração “*Slip*” do processo *Slip-Stream*: 50%.

III.1.3 – Premissas Específicas para os Processos de Recuperação Tradicional (PT)

- Pacote termodinâmico utilizado nas simulações Metanol e Etanol: pacote NRTL para a fase líquida e Peng-Robinson para fase vapor, ambos disponibilizados no HYSYS;
- As colunas de destilação utilizadas no processo operam a 1 bar;
- Apenas condensadores totais foram utilizados na simulação;

As premissas específicas foram aplicadas devido às diferenças entre os inibidores recuperados e que, conseqüentemente, implicam em diferenças entre seus processos de recuperação. Dentre as principais diferenças, deve-se salientar a utilização de pacotes termodinâmicos distintos para as simulações. Enquanto o pacote de glicóis é o mais recomendado para simulações envolvendo soluções entre glicóis (MEG) e água, o pacote utilizado para as simulações para o Etanol e Metanol precisou ser ajustado, de modo que o modelo NRTL fosse utilizado somente para as fases líquidas envolvidas no processo e o modelo Peng-Robinson para a fase vapor. Além disso, buscou-se minimizar a perda de agentes inibidores por volatilização. Dessa forma, optou-se por utilizar apenas condensadores totais nas simulações com os álcoois.

III.2 - Processo *Slip-Stream* de Recuperação de MEG (SS)

O fluxograma do processo *Slip-Stream* foi concebido em ambiente HYSYS conforme está representado na Figura 24.

Inicialmente, a carga de MEG rico (“Rich_meg”) deverá ser processada pela coluna T-100. Trata-se de uma coluna de destilação simples à pressão atmosférica, ou seja, é operada a 1 bar (100 kPa). A coluna consiste em uma torre de pratos valvulados (*Valve*) acoplada a um *Reboiler* e a um condensador parcial. Este condensador é um trocador de calor casco-e-tubo e foi configurado de modo a pré-aquecer a carga de MEG rico (utilidade fria) trocando calor com a corrente de topo da coluna (utilidade quente) realizando assim, a integração energética do processo. A função desta coluna é apenas remover parte da água da corrente “Rich_meg”.

O produto de fundo da coluna segue para o divisor (TEE-100), onde uma parte (50%) seguirá para tratamento e remoção de sais. Para este tratamento, foi utilizado um separador flash (“Flash drum”) operando a baixa pressão. A corrente “Slip Stream” tem sua pressão reduzida a 0,2 bar (20kPa) ao passar pela válvula (VLV-100), originando a corrente “LP Slip Stream” que é aquecida antes de alimentar o vaso flash. Muito embora o componente salino não seja representado nesta simulação, sabe-se que ele está presente em até 1-2% (w/w). Além disso, pode-se admitir sua eliminação na corrente de fundo do vaso, solubilizado na fase líquida.

O calor necessário a ser fornecido ao vaso (V-100) foi estimado utilizando-se um bloco lógico de ajuste (ADJ-1). Esta ferramenta consiste na alteração de uma variável a fim de estimar-se o valor de outra. Tendo em vista que, a energia a ser fornecida é apenas aquela necessária à vaporização do MEG e da água na alimentação, alterou-se “Qflash” de modo que a vazão de saída do tanque (“Bottom”) fosse próxima de zero, ou seja, toda a alimentação fosse vaporizada.

O vapor de topo do Flash (“Meg+água vapor”) alimenta a coluna de retificação T-101. Por tratar-se de uma operação a vácuo (0,2 bar), o condensador desta coluna deve ser parcial. Para representar a bomba de vácuo foi utilizado um compressor comum (K-100), operando com vapor d’água (produto de topo da coluna). A fim de garantir que a alimentação do compressor estivesse completamente vaporizada, visto que a presença de líquidos poderia danificar o compressor, trabalhou-se com uma razão de compressão de 6,25 (de 0,16 bar para 1 bar), mantendo-se assim, a pressão de saturação da água (na temperatura da alimentação) sempre maior que a pressão na entrada do compressor.

A descarga do compressor consiste em vapor de água superaquecido à pressão atmosférica. Embora a temperatura seja alta, por se tratar de um compressor especial, o sistema dispensa resfriadores ou uma configuração com compressores em séries, pois o K-100 já opera com certo sistema de resfriamento (bomba de vácuo), não sendo inclusive, necessário o uso de *intercoolers*.

A corrente de fundo da coluna T-101 (“LP MEG Recon”), composta de MEG concentrado à baixa pressão, passa então por uma bomba (P-100) cuja função é ajustar a pressão de 0,2 bar para 1 bar. Um misturador (MIX-100), é responsável pela mistura desta corrente tratada com a fração de MEG não tratada (“Raw MEG”). A corrente gerada, “MEG”, segue então para uma segunda bomba, P-101, e posteriormente para um resfriador, a fim de atender às especificações de projeto.

Neste processo e sob as condições aqui descritas, a concentração de MEG atingida na corrente de MEG pobre (“Lean MEG”) é de 85,02%. Destaca-se também, que a recuperação total do MEG é de 99,98%.

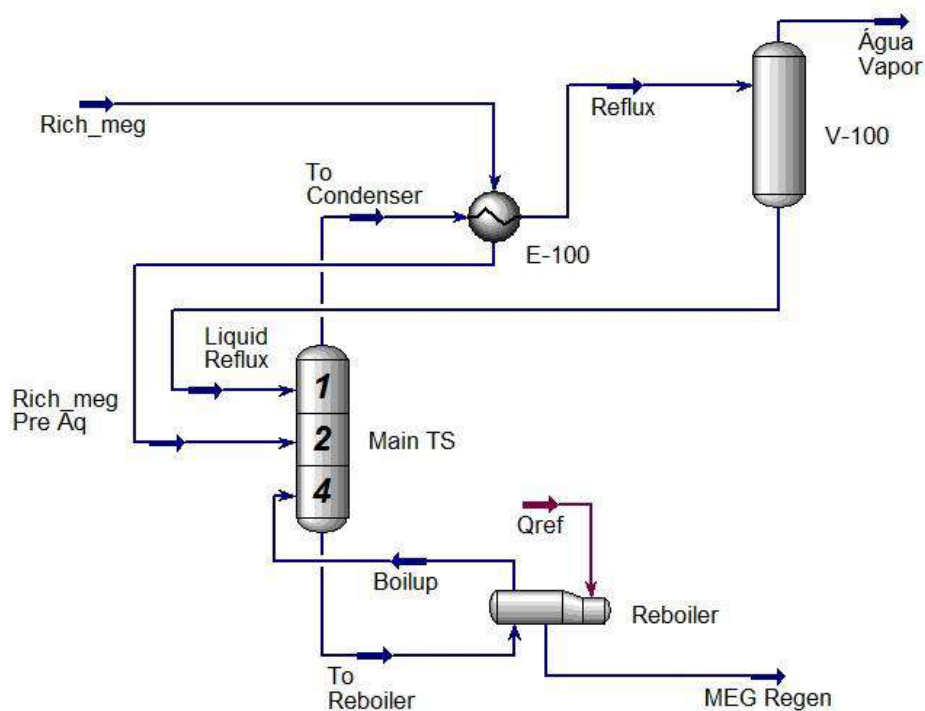


Figura 23: Detalhes da Configuração da Coluna de Destilação Atmosférica

Tabela 2: Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica (T-100)

Parâmetros	Rich_meg	Rich_meg Pre Aq	To Condenser	Reflux	Boilup	To Reboiler	Liquid Reflux	
Fração de Vapor	0,0000	0,0000	1,0000	0,7978	1,0000	0,0000	0,0000	
Temperatura (°C)	25,00	88,90	98,90	98,51	125,00	107,41	98,51	
Pressão (bar)	1,00	1,00	0,96	0,96	1,00	1,00	0,96	
Vazão molar (Kgmol/h)	157,42	157,42	115,98	115,98	118,64	183,53	23,46	
Vazão mássica (Kg/h)	4166,67	4166,67	2089,87	2089,87	2296,29	4796,07	422,99	
Composição (% peso)	MEG	45,00	45,00	0,03	0,03	3,04	43,77	0,14
	Água	55,00	55,00	99,97	99,97	96,96	56,23	99,86

Tabela 3: Relatório de consumo energético do Processo *Slip Stream* de recuperação do MEG

Consumo Energético	Qref	Qflash	Qpump1	Qpump2	Qheater	Qcomp	Qtotal
kJ/h	5,19E+06	9,37E+05	9,94E+01	2,61E+03	6,84E+05	2,26E+04	6,83E+06
kW	1440,33	260,37	0,03	0,72	190,01	6,29	1897,76

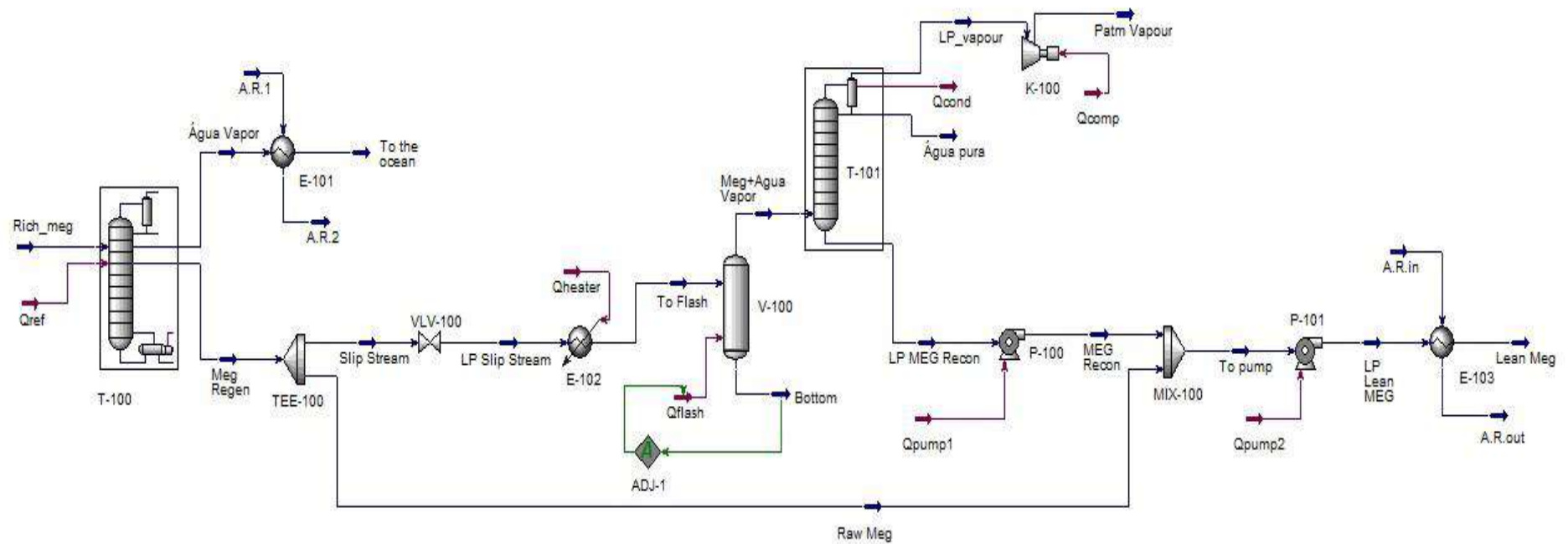


Figura 24: Implementação HYSYS do Processo *Slip-Stream*

Tabela 4: Propriedades físicas relevantes das correntes do Processo *Slip-Stream*

Parâmetros	Rich_meg	To the ocean	Meg Regen	Raw Meg	LP Slip Stream	To Flash	Meg+Agua Vapor	Água pura	LP_vapour	Patm Vapour	LP MEG Recon	MEG Recon	To pump	LP Lean MEG	Lean Meg
Fração de Vapor	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1220	0,5181	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,00	40,00	125,00	125,00	84,56	110,00	132,03	55,31	55,31	296,74	131,98	132,00	128,32	128,49	80,00
Pressão (bar)	1,00	0,91	1,00	1,00	0,20	0,20	0,20	0,16	0,16	1,00	0,20	1,00	1,00	10,00	10,00
Vazão molar (Kgmol/h)	157,42	92,53	64,89	32,45	32,45	32,45	32,44	13,64	2,70	2,70	16,11	16,11	48,55	48,55	48,55
Vazão mássica (Kg/h)	4166,67	1666,88	2499,79	1249,89	1249,89	1249,89	1249,89	245,74	48,63	48,63	955,51	955,51	2205,41	2205,41	2205,41
Composição (% peso)	MEG	45,00	0,00	75,01	75,01	75,01	75,01	75,01	0,00	0,00	0,00	98,11	98,11	85,02	85,02
	Água	55,00	100,00	24,99	24,99	24,99	24,99	24,99	100,00	100,00	100,00	1,89	1,89	14,98	14,98

III.3 – Processo de Recuperação Tradicional para o Metanol (PT)

O Processo Tradicional de recuperação do Metanol (MeOH) mostra-se de pouca complexidade quanto ao arranjo de seus equipamentos. Consistindo basicamente de uma coluna de destilação atmosférica para retirada da água presente na corrente de Metanol Rico, um *reboiler* e um aquecedor para ajuste das temperaturas das correntes. Antes da alimentação da coluna de destilação foi utilizado um aquecedor visando ajustar a temperatura de entrada da corrente de Metanol Rico, gerando uma corrente de alimentação pré-aquecida. As Figuras 25 e 26 a seguir ilustram as implementações da coluna de destilação e todo o processo em ambiente HYSYS.

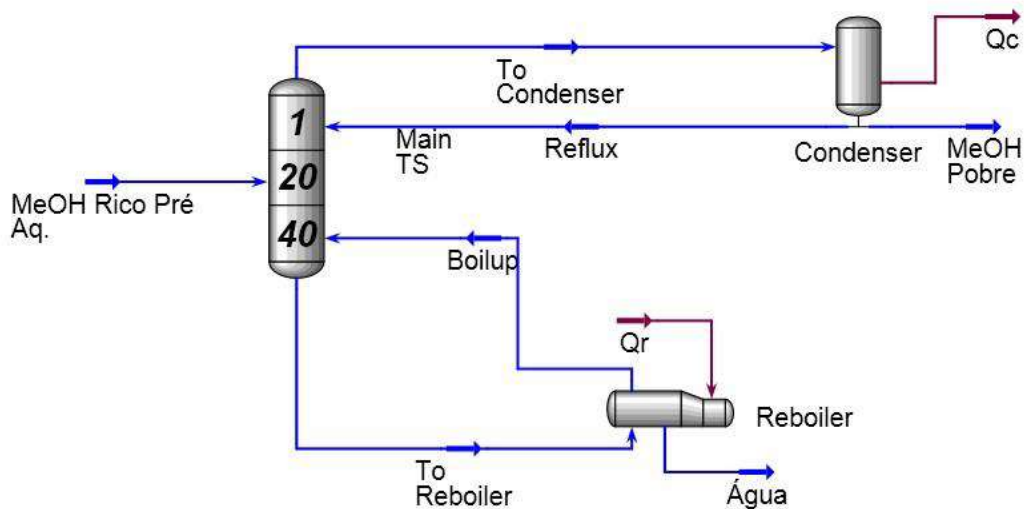


Figura 25: Detalhes da configuração da Coluna de Destilação

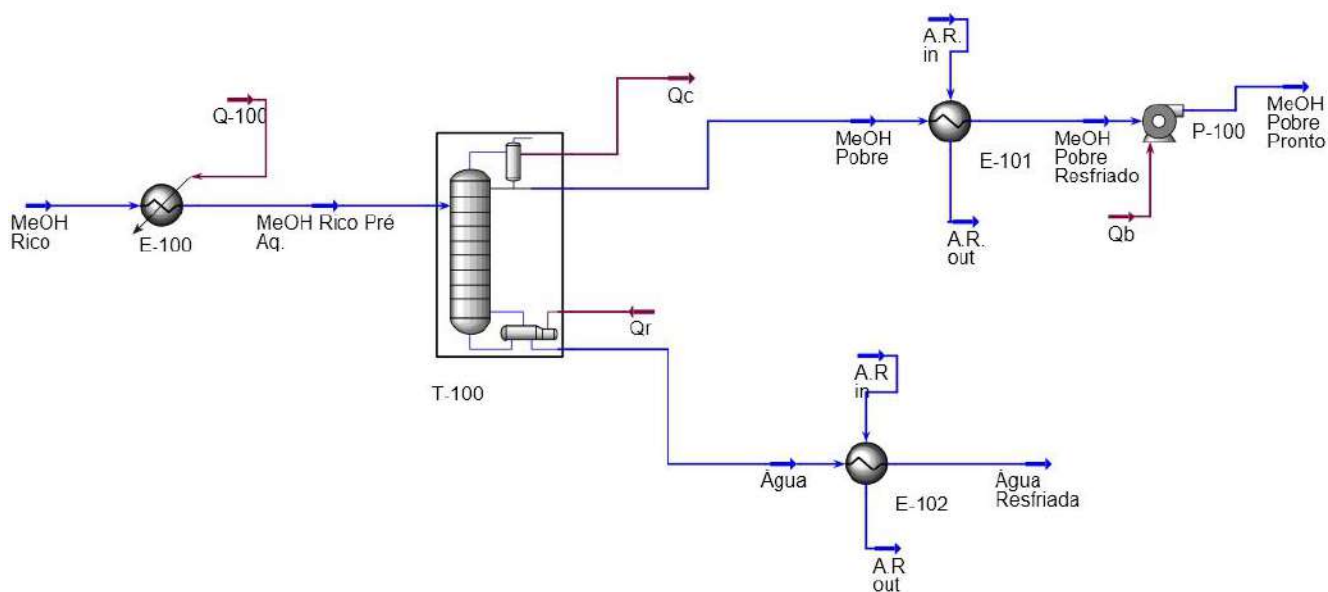


Figura 26: Fluxograma do Processo de Recuperação do Metanol

Analisando os fluxogramas apresentados é possível confirmar que o processo de recuperação apresenta um arranjo simples, onde a corrente de “MeOH Rico” passa por um aquecedor, gerando uma corrente de “MeOH Rico Pré-Aquecido”, que será alimentada na coluna de destilação T-100, gerando água pura como produto de fundo (99,99% em massa de água) e a corrente de MeOH Pobre como produto de topo. A corrente de topo ainda passa por um trocador de calor e uma bomba, visando ajustar-se às condições de temperatura e pressão objetivadas para o projeto.

A Tabela 5 apresenta o consumo energético no processo em questão. As Tabelas 6 e 7 a seguir demonstram as propriedades físicas mais relevantes das principais correntes, assim como suas composições em base mássica. A concentração final de Metanol na corrente de “MeOH Pobre” é de 85% em peso.

Tabela 5: Relatório de Consumo Energético do Processo Tradicional de Recuperação do Metanol

Consumo Energético	Q-100	Qc	Qr	Qb	Qtotal
(kJ/h)	$7,444 \times 10^5$	$3,372 \times 10^6$	$3,680 \times 10^6$	3315	$7,796 \times 10^6$
kW	206,8	936,7	1022	0,9208	2165,5

Tabela 6: Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Tradicional de Recuperação de Metanol

Parâmetros		MeOH Rico Pré Aq.	Reflux	Boilup	To Condenser	To Reboiler
Fração de Vapor		0	0	1	1	0
Temperatura (°C)		70	67,72	99,62	73,52	99,59
Pressão (bar)		0,96	0,96	1	0,96	1
Vazão Molar (KgMol/h)		185,7	15,09	92,26	91,97	201,1
Vazão Mássica (Kg/h)		4167	433	1663	2639	3624
Composição (% peso)	MeOH	45,00	85,00	99,93	85,00	99,96
	Água	55,00	15,00	0,07	15,00	0,04

Tabela 7: Propriedades físicas relevantes do Processo Tradicional de Recuperação do Metanol

Parâmetros		MeOH Rico	MeOH Rico Pré Aq.	Água	MeOH Pobre	MeOH Pobre Pronto
Temperatura (°C)		25,00	70,00	99,62	67,72	40
Pressão (bar)		1,5	1	0,96	0,96	10
Vazão Molar (KgMol/h)		185,7	185,7	108,9	76,88	76,88
Vazão Mássica (Kg/h)		4167	4167	1961	2206	2206
Composição (% peso)	MeOH	45,00	45,00	0,01	85,00	85,00
	Água	55,00	55,00	99,99	15,00	15,00

III.4 - Processo de Recuperação Tradicional para o Etanol (PT)

O processo de recuperação do Etanol (EtOH) é análogo ao processo de recuperação de Metanol. Entretanto, apesar de também consistir basicamente de trocadores de calor, utilizados para ajuste de temperatura nas correntes, e de uma coluna de destilação, o processo de recuperação do Etanol possui um interessante arranjo que permite a aplicação do conceito de integração energética. Nesse caso, o condensador é um trocador de calor em que a corrente de entrada da coluna é utilizada como fluido frio no trocador de calor. Dessa forma, a corrente de entrada é pré-aquecida no condensador antes de entrar na coluna. A figura a seguir ilustra o esquema proposto.

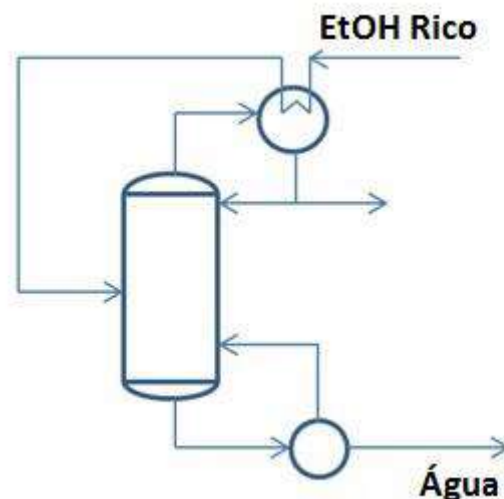


Figura 27: Esquema proposto para o condensador da coluna de destilação

Fonte: Adaptado de Teixeira, 2014

Nas Figuras 28 e 29 a seguir, estão ilustradas as implementações da coluna de destilação e de todo o processo em ambiente HYSYS.

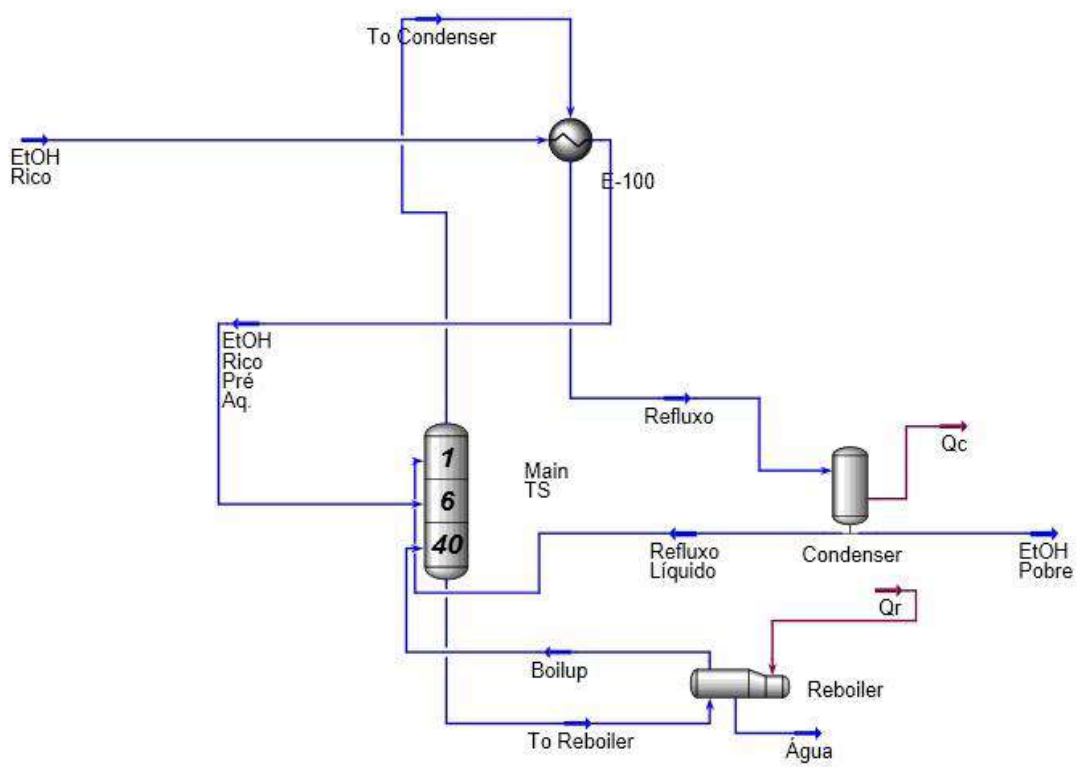


Figura 28: Detalhes da configuração da Coluna de Destilação com implementação de integração energética

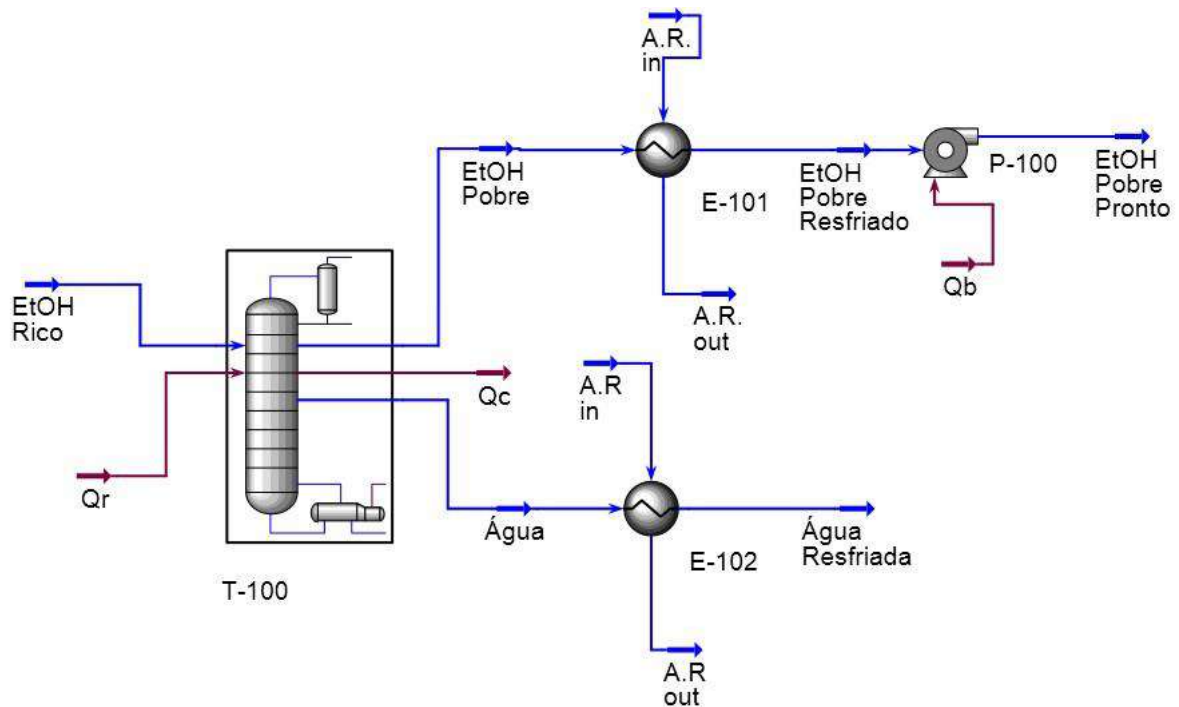


Figura 29: Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação do Etanol

Assim como no caso anterior, a coluna T-100 é atmosférica, porém apresenta uma configuração diferenciada quanto à integração no condensador, gerando a corrente de “EtOH Rico Pré-Aquecido” que será alimentada diretamente na coluna. A corrente de topo, diferentemente do caso do Metanol, não sai já nas condições de operação necessárias para a reinjeção, visto que tal corrente ainda apresenta uma fase de vapor e uma temperatura mais elevada. Para que essa situação seja corrigida foi necessário inserir no processo um trocador de calor utilizando Água de Resfriamento (A.R.), reduzindo a temperatura da corrente que contém o produto, de modo obter um fluxo de EtOH Pobre resfriado na fase líquida. A concentração final do Etanol na corrente “EtOH Pobre Resfriado” é de 85%w/w e a corrente “Água” obtida na saída de fundo da coluna possui composição de 99,99%w/w Água, seguindo as premissas estabelecidas anteriormente. As tabelas a seguir apresentam as principais propriedades físicas relevantes das correntes envolvidas no processo, além trazer o consumo energético envolvido no processo.

Tabela 8: Propriedades físicas relevantes das principais correntes da coluna de destilação atmosférica do Processo Tradicional de Recuperação de Etanol

Parâmetros		EtOH Rico Pré Aq.	Refluxo Líquido	Boilup	To Condenser	To Reboiler	Refluxo
Fração de Vapor		0	0	1	1	0	0,9039
Temperatura (°C)		69,23	78,64	99,98	79,23	99,93	79,01
Pressão (bar)		0,97	0,97	1	0,97	1	0,97
Vazão Molar (KgMol/h)		167,9	29,51	95	88,56	203,9	88,56
Vazão Mássica (Kg/h)		4167	1102	1713	3308	3674	3308
Composição (% peso)	EtOH	45,00	85,00	0,11	85,01	0,06	85,01
	Água	55,00	15,00	99,89	14,99	99,94	14,99

Tabela 9: Propriedades físicas relevantes do Processo Tradicional de Recuperação do Etanol

Parâmetros		EtOH Rico	EtOH Pobre	EtOH Pobre Pronto	Água Resfriada
Fração de Vapor		0	0	0	0
Temperatura (°C)		25,00	78,63	40,00	40
Pressão (bar)		1	0,97	1000	0,97
Vazão Molar (KgMol/h)		167,9	58,88	58,88	108,9
Vazão Mássica (Kg/h)		4167	2199	2199	1961
Composição (% peso)	EtOH	45,00	85,00	85,00	0,01
	Água	55,00	15,00	15,00	99,99

Tabela 10: Relatório de Consumo Energético do Processo Tradicional de Recuperação do Etanol

Consumo Energético	Qc	Qr	Qb	Qtotal
(kJ/h)	$2,744 \times 10^6$	$3,788 \times 10^6$	3189	$6,535 \times 10^6$
kW	762,1	1052	0,8858	1815

Capítulo IV – Avaliação Econômica dos Processos

IV.1 – Dimensionamento dos Principais Equipamentos (*Sizing*)

Para fins de cálculos de dimensionamento, tomou-se como base, uma grande variedade de equações de projeto descritas na literatura, bem como os critérios adotados por TURTON et al (2009) e CAMPBELL (1992).

➤ Seleção de materiais

A corrente a ser processada é composta de MEG, água e Sal (NaCl), por isso é necessário selecionar materiais que apresentem boa resistência química (corrosão) e mecânica, para suportar as temperaturas e pressões do processo. Com base nisso, em todos os processos foi utilizado aço inoxidável (duplex 2205 ou AISI 316L) ou Liga INCONEL 625. Ambas possuem excelente resistência à corrosão, sobretudo em altas temperaturas e são adequadas às condições operacionais de processos de recuperação de MEG, Metanol e Etanol (MOUSSA et al, 2004; TEIXEIRA, 2014).

➤ Coluna de Destilação

O dimensionamento das colunas de destilação dos processos foi efetuado utilizando-se as próprias ferramentas HYSYS e o número de pratos teóricos calculados. Também admitiu-se que:

- Espaçamento entre os pratos: 2 ft (60,96 cm)
- Tipo de Prato: Valvulado (*Valve*)
- Eficiência dos pratos: 100%

Embora a eficiência tenha sido considerada máxima (100%), na realidade, ela é próxima a 60%, para soluções aquosas. Obteve-se a altura da coluna multiplicando-se o número de estágios reais pelo espaçamento entre os pratos. Em geral, um acréscimo de 15% na altura requerida pelos pratos é necessário. Isto leva em consideração o espaço no topo da coluna para desacoplamento e no fundo para o *holdup* do líquido (DOUGLAS, 1988). Durante o dimensionamento com pratos perfurados o HYSYS acusou ocorrência de gotejamento (*weeping*), significando que a vazão de vapor estava baixa, não sendo possível manter o líquido no prato ou que a vazão de líquido seria superior a de vapor. O problema foi contornado selecionando-se pratos valvulados, ao invés dos perfurados, que são mais comuns (CALDAS, et al.).

➤ Trocadores de Calor

Da simulação em ambiente HYSYS, obtiveram-se as cargas térmicas dos trocadores de calor utilizados no processo. Para os trocadores tipo casco-e-tubo, o método usado foi o LMTD (*Log Mean Temperature Difference*) aliado às equações obtidas diretamente dos balanços globais de energia para os fluidos quente e frio, como seguem:

$$q = \dot{m}_h * c_{p,h} * (T_{h,i} - T_{h,o}) = \dot{m}_c * c_{p,c} * (T_{c,i} - T_{c,o}) \quad \text{Equação (4)}$$

$$q = U * A * \Delta T_{LM} \quad \text{Equação (5)}$$

$$\Delta T_{LM} = \frac{(T_{h,i} - T_{c,o}) - (T_{h,o} - T_{c,i})}{\ln \frac{(T_{h,i} - T_{c,o})}{(T_{h,o} - T_{c,i})}} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde,

\dot{m} = vazão mássica dos fluidos quente (\dot{m}_h) ou frio (\dot{m}_c), [**kg/s**]

C_p = calores específicos dos fluidos quente ($c_{p,h}$) e frio ($c_{p,c}$), [**J/kg.K**]

T = temperaturas dos fluidos quente na entrada e na saída ($T_{h,i}, T_{h,o}$) e frio na entrada e na saída ($T_{c,i}, T_{c,o}$), [**K**]

U = Coeficiente global de transferência de calor, [**W/m².K**]

A = Área de troca térmica, [**m²**]

A média logarítmica calculada acima representa uma configuração de fluxo em contracorrente para trocadores de calor casco-e-tubos. Neste tipo de trocador, a menor diferença de temperatura é chamada de ΔT de *approach* e denota o quanto as temperaturas tendem a se aproximar uma da outra. O *approach* é um fator econômico importante. Quando ($T_{h,o} - T_{c,i}$) se aproxima de zero, a LMTD também se aproxima de zero e a área de troca térmica tende ao infinito. Como o custo do trocador de calor é função da área de troca térmica, é comum

estabelecer um *approach* mínimo (ΔT_{\min}), (CAMPBELL, 1992; PERLINGEIRO, 2005). Neste trabalho, este valor mínimo corresponde a 10°C.

Na literatura são reportados diversos valores para o coeficiente global de troca térmica “U”. Sendo assim, com base nesses dados, é possível calcular a área do trocador de calor. A seguinte tabela mostra alguns valores relevantes para “U”, retirados de Teixeira, 2014

Tabela 11: Valores Típicos para o Coeficiente Global de Troca Térmica. Fonte: Teixeira ,2014.

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

Para fins de cálculos, ambos os fluidos nos trocadores foram considerados como água, pois os valores de “U” são conservativos em relação aos valores reais das soluções de MEG, água e sal. Além disso, o óleo quente utilizado no *Reboiler* possui temperatura de entrada e saída estimadas em 200°C e 140°C, respectivamente. (TEIXEIRA, 2014).

➤ Bombas e Compressores

Para as bombas e compressores do processo é possível obter a potência necessária que deverá ser fornecida para garantir o funcionamento do equipamento, através do software ASPEN HYSYS. De forma geral, os equipamentos operam a baixas vazões volumétricas.

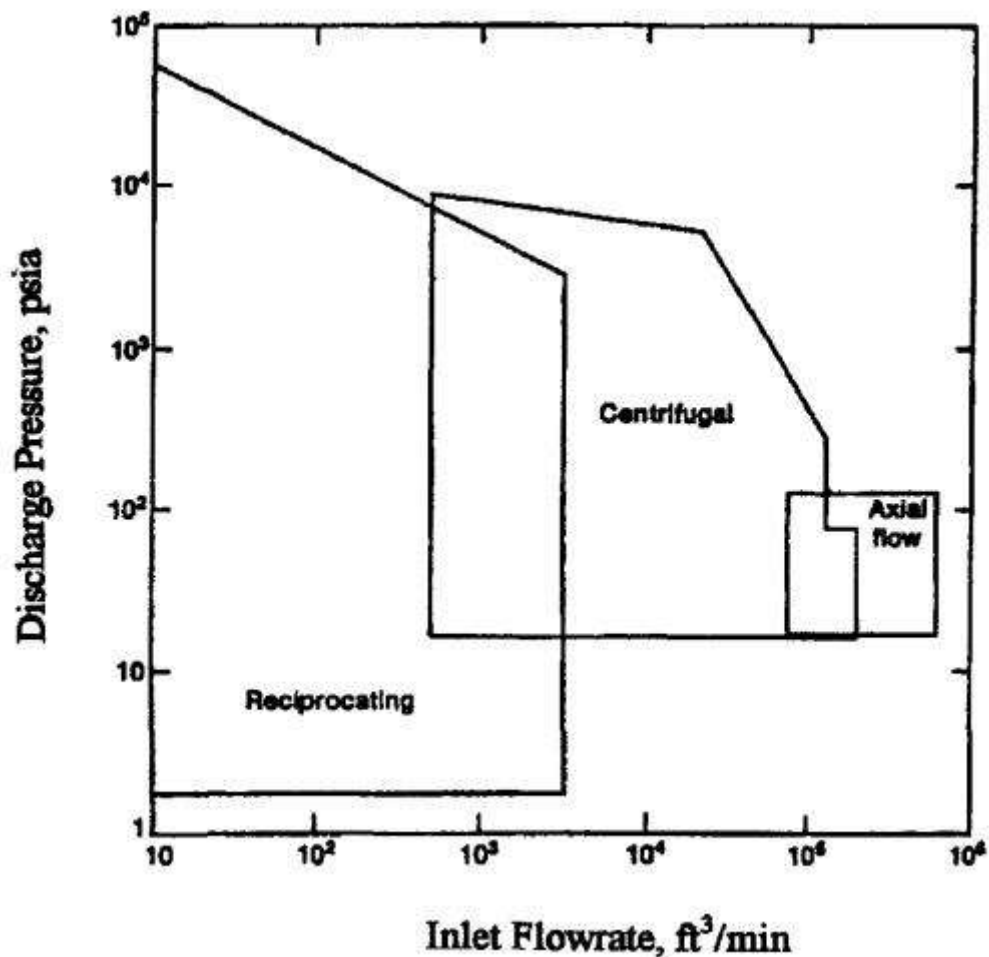


Figura 30: Diagrama de Seleção de Bombas e Compressores. Fonte: SILLA, 2003

O compressor utilizado funciona como uma bomba de vácuo ao comprimir o vapor até a pressão atmosférica. O tipo mais simples desta bomba é, na verdade, um ejetor através do qual o fluido passa por um bocal, aumentando sua velocidade. É bastante utilizada em plantas de recuperação de glicóis (CAMPBELL, 1992).

➤ Separadores

A separação líquido-vapor mais básica é dependente das forças gravitacional e centrífuga. A gravidade atua reduzindo a velocidade para que o líquido (mais pesado) possa escoar para o fundo do vaso. A força centrífuga pode ser utilizada modificando-se a trajetória da mistura a ser separada (CAMPBELL, 1992)

O dimensionamento de separadores é, na verdade, uma abordagem semi-empírica uma vez que é extremamente difícil de medir parâmetros como tamanho da gota de líquido. Para tanto, foi utilizado o software ASPEN HYSYS para o cálculo do diâmetro e altura do separador que, neste caso, está orientado na vertical.

A relação altura/diâmetro (H/D) costuma variar entre **2,5–5,0**. Foi adotado neste trabalho, H/D igual a **3,5**. Já o tempo de residência do líquido (t_s) costuma variar na faixa de 2-5min, sendo adotado aqui um valor de ' t_s ' igual a 5min (SILLA, 2003). O volume do separador pode ser calculado através da seguinte equação (TEIXEIRA, 2014):

$$V = 2 * Q_L * t_s \quad \text{Equação (7)}$$

Onde,

V= volume do separador (m³)

Q_L = vazão volumétrica do líquido (m³/min)

t_s = tempo de residência (min)

IV.1.1 - Processo *Slip-Stream* para Recuperação de MEG

Tabela 12: Dimensionamento das Colunas de Destilação

Equipamento	Nº de pratos	Tipo de Prato	Altura da coluna (m)	Diâmetro (m)
T-100	4	Valvulado	2,80	0,914
T-101	6	Valvulado	4,21	0,762

Tabela 13: Dimensionamento do Separador Flash

Equipamento	Orientação	Pressão (bar)	Volume (m³)	Diâmetro (m)	Altura (m)
V-100	Vertical	0,2	7,10	1,37	4,80

Tabela 14: Dimensionamento das Bombas e Compressores

Equipamento	Tipo	Potência (kW)
K-100	Alternativo	6,81
P-100	Alternativa	0,03
P-101	Alternativa	0,72

Tabela 15: Dimensionamento dos Trocadores de Calor

Equipamento	Tipo	Pressão no tubo (bar)	Pressão no casco (bar)	Área de troca térmica (m²)
E-100	Multitubular	1	1	19,76
<i>Reboiler</i> (coluna T-100)	<i>Kettle</i>	1	1	47,57
E-101	Multitubular	1	1	34,50
E-102	Multitubular	1	1	4,48
E-103	Multitubular	10	1	1,32

IV.1.2 –Processo Tradicional para Recuperação do Metanol

Tabela 16: Dimensionamento da Coluna de Destilação - Recuperação de Metanol

Equipamento	Nº de pratos	Tipo de prato	Altura da Coluna (m)	Diâmetro (m)
T-100	40	Valvulado	24,38	0,9144

Tabela 17: Dimensionamento da Bomba - Recuperação de Metanol

Equipamento	Tipo	Potência (kW)
P-100	Alternativa	0,9208

Tabela 18: Dimensionamento dos trocadores de calor - Recuperação de Metanol

Equipamento	Tipo	P Tubo (kPa)	P Casco (kPa)	Área de Troca Térmica (m ²)
E-100	Multitubular	101,3	101,3	3,00
E-101	Multitubular	101,3	101,3	3,25
E-102	Multitubular	101,3	101,3	4,00
Refervedor da Coluna T-100	Kettle	101,3	101,3	25,64

IV.1.3 - Processo Tradicional para Recuperação do Etanol

Tabela 19: Dimensionamento da Coluna de Destilação - Recuperação de Etanol

Equipamento	Nº de pratos	Tipo de prato	Altura da Coluna (m)	Diâmetro (m)
T-100	40	Valvulado	24,38	0,9144

Tabela 20: Dimensionamento dos Trocadores de Calor - Recuperação de Etanol

Equipamento	Tipo	P Tubo (kPa)	P Casco (kPa)	Área de Troca Térmica (m ²)
E-100	Multitubular	101,3	101,3	17,77
E-101	Multitubular	101,3	101,3	12,27
E-102	Multitubular	101,3	101,3	4,00
Refervedor da Coluna T-100	<i>Kettle</i>	101,3	101,3	26,98

Tabela 21: Dimensionamento da Bomba - Recuperação de Etanol

Equipamento	Tipo	Potência (kW)
P-100	Alternativa	0,8859

IV.2- Cálculo de CAPEX

O CAPEX é a sigla da expressão inglesa *Capital Expenditure*, que em português relaciona-se às despesas de capital ou investimentos em bens de capital. Com isso, o CAPEX pode ser tratado como o montante de dinheiro despendido na aquisição (ou introdução de melhorias) de bens de capital de uma ou de algum sistema produtivo. No caso específico de processos de recuperação de inibidores termodinâmicos, o CAPEX estará associado ao custo de construção de uma nova planta de recuperação ou à modificações a serem feitas em uma planta já existente (TURTON, 2009).

A literatura apresenta possíveis modelos a serem seguidos para estimativas de cálculo de CAPEX. Utilizando como base o modelo apresentado por Turton et al.(2009) , tal estimativa irá necessitar de um dimensionamento dos principais equipamentos da planta e , a partir disso, calcular o custo total desses equipamentos. Como visto no capítulo anterior, o dimensionamento foi realizado através dos dados obtidos com as simulações realizadas em ambiente HYSYS.

Com relação à acurácia esperada para este tipo de estimativa, acredita-se é possível esperar valores entre +40% e -25% , entretanto, este estudo preliminar mostra-se útil na medida que apresenta uma análise comparativa. (TURTON, 2009).

Visando prever o custo de um ativo relacionado à planta, torna-se necessário remodelar o custo deste ativo em relação à capacidade e ao ano de compra/construção do mesmo. Para isto, utiliza-se as seguintes equações:

$$\frac{C}{C_{BASE}} = \left(\frac{A}{A_{BASE}} \right)^n \quad \text{Equação (8)}$$

$$C_{ATUAL} = C_{BASE} \left(\frac{I_{ATUAL}}{I_{BASE}} \right) \quad \text{Equação (9)}$$

Onde,

C = Custo

A = Variável relacionada à capacidade

n = expoente de custo (0,3 a 0,84)

I = Índice tabelado

Um dos passos para remodelar esta data é a utilização de um índice de confiança da indústria química. Para o presente trabalho utilizou-se o CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) referente ao ano de 2014 – 576,1 (www.chemengonline.com).

Além de escolher um índice da indústria química, um dos passos para estimar os custos preliminares é a utilização de custos bases de acordo com o tipo de equipamento que está sendo analisado. Segundo Turton et al. (2009), o melhor método para este tipo de estimativa é a Técnica de Guthrie. Este método calcula o custo do módulo (CM) a partir da correção de um custo base (CB) com fatores como pressão do sistema e material de construção.

A tabela a seguir apresenta um conjunto de equações utilizadas para as estimativas dos cálculos:

Tabela 22: Equações utilizadas no cálculo do CAPEX

Equação	Variáveis	Aplicação
$C_M = C_B F_M$	C_M = Custo do módulo do equipamento C_B =Custo do equipamento nas condições base (material de aço carbono e operando à pressão ambiente) F_M = Fator de custo do módulo	Utilizada para se calcular o custo do módulo de compressores, drives, turbinas e torres, levando em consideração os custos diretos e indiretos
$\log C_B = K_1 + K_2 \text{Log}(A) + K_3 [\log(A)]^2$	A = Parâmetro de capacidade K_1, K_2, K_3 = Valores tabelados e disponíveis em Turton et al (2009)	Utilizada para cálculo dos custos do equipamentos nas condições base.
$C_M = C_B (B_1 + B_2 F_M F_P)$	C_M = Custo do módulo do equipamento C_B =Custo do equipamento nas condições base (material de aço carbono e operando à pressão ambiente) B_1, B_2 = Constantes tabeladas disponíveis em Turton et al (2009) F_M = Fator de custo do módulo F_P = Fator de Pressão	Utilizada no cálculo do custo de trocadores de calor, vasos e bombas
$\log F_P = C_1 + C_2 \text{Log}(A) + C_3 [\log(P)]^2$	P = Pressão em bar D = diâmetro em m C_1, C_2, C_3 = Parâmetros tabelados e disponíveis em Turton et al (2009)	Utilizada no cálculo do fator de pressão

O cálculo dos custos dos equipamentos descrito na tabela anterior foi programado por Turton et al. (2009) em uma planilha MS Excel nomeada CAPCOST. Essa planilha calcula o custo do módulo para cada equipamento que é atualizado para data atual ao inserir o valor atual do CEPCI.

A equação para o cálculo final do CAPEX é descrita abaixo:

$$CAPEX = 1,18 \sum_{i=1}^n C_{Mi} + 0,5 \sum_{i=1}^n C_{Bi} \quad \text{Equação (10)}$$

Como se pode observar, o CAPEX é fruto da soma entre o custo total dos módulos e o valor dos módulos nas condições base. Entretanto, tais fatores aparecem multiplicados por outros índices. O custo total dos módulos é acrescido em 18% , os quais referem-se à custos de contingência (15%) e custos com taxas (3%). Além disso, segundo Turton et al (2009) , o valor do CAPEX deve ser acrescido em 50% do valor dos módulos nas condições base, levando em consideração custos com desenvolvimento do local, edifícios auxiliares, entre outros fatores.

Dessa forma, utilizando os dados do dimensionamento prévio em conjunto com a planilha CAPCOST, calculou-se os valores de custo de módulo, custos nas condições base e, conseqüentemente, o CAPEX de cada processo. Os resultados estão demonstrados nas tabelas a seguir:

Tabela 23: Custos nas condições base e custos dos módulos detalhados pelo tipo de equipamento.

Equipamento	Processo Metanol		Processo Etanol		Processo Slip Stream MEG	
	Custo Base (USD)	Custo do Módulo (USD)	Custo Base (USD)	Custo do Módulo (USD)	Custo Base (USD)	Custo do Módulo (USD)
Trocadores de Calor	25.359	151.406	107.828	658.594	170.969	1.041.563
Torres de destilação	207.812	648.437	207.812	648.437	57.500	222.344
Compressor	-	-	-	-	27.031	136.250
Bombas	10.745	53.030	10.745	53.030	21.490	106.060
Vasos	-	-	-	-	19.219	151.719
Total	243.916	852.873	326.385	1.360.061	296.209	1.657.936

Tabela 24: Valores de CAPEX para os processos analisados

	Custo Total do Módulo em Condições de Base (USD)	Custo Total do Módulo (USD)	CAPEX (USD)
Processo Metanol	243.916	852.873	1.128.348
Processo Etanol	326.385	1.360.061	1.768.064
Processo Slip Stream MEG	296.209	1.657.936	2.104.469

IV.3 - Cálculo de OPEX

O OPEX é a sigla da expressão inglesa Operational Expenditure, que em português relaciona-se ao custo associado à manutenção dos equipamentos e aos gastos de consumíveis e outras despesas operacionais. Traçando um comparativo com o CAPEX apresentado anteriormente, enquanto a aquisição de um gerador relacionaria-se ao CAPEX, os custos com sua manutenção e com seu combustível relacionariam-se com o OPEX. Sendo assim, o OPEX no caso específico de processos de recuperação de inibidores termodinâmicos irá se relacionar com os custos necessários para se manter a planta em funcionamento. Tal custo está arraigado a custos de produção, custos fixos e despesas gerais. (TEIXEIRA, 2014). A tabela a seguir descreve os itens que compõem as categorias de custos envolvidas nos cálculos do OPEX e os principais fatores utilizados para estima-los:

Tabela 25: Componentes do custo OPEX - Fonte: Turton et al (2009)

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 - 0,6
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)	$DMC + FMC + GMC$	

Com isso, assim como feito com o cálculo de CAPEX, seguiremos o modelo de cálculo apresentado por Turton et al (2009) para OPEX:

$$\text{OPEX} = 0,18\text{CAPEX} + 2,73 \text{ COL} + 1,23 (\text{CRM} + \text{CUT} + \text{CWT}) \quad \text{Equação (11)}$$

Segundo Teixeira (2014), pode-se desprezar COL (custo de mão de obra) e CWT (custo de tratamento de efluentes) . Essas premissas podem ser assumidas devido ao fato de que as plantas de recuperação em sua maioria são automatizadas, havendo necessidade de apenas 1 controlador para operar a planta. Além disso, as colunas de destilação irão retificar a água de modo a já estar especificada para descarte no mar. Sendo assim, tais custos podem ser desprezados em relação aos outros.

O cálculo de make-up irá diferenciar-se em alguns pontos, devido às diferenças entre os inibidores. As principais diferenças relacionam-se ao fato de que no processo de recuperação de MEG a água é recuperada como produto de topo, enquanto no processo de recuperação de Metanol e Etanol a água é recuperada como produto de fundo.

Durante o processo de inibição, é natural esperar que haja perdas dos inibidores para as diferentes fases. Como regra heurística, pode-se dizer que em um campo com 30% (peso) de metanol na fase aquosa, as perdas serão aproximadamente de 500 Kg de metanol/106 Sm³ de gás e 50 Kg de MeOH/1000Kg de condensado. As perdas de metanol aumentam consideravelmente com a temperatura. Isto significa que a fase gasosa terá grandes quantidades de metanol e dependendo do receptor, pode contaminar o processo. As perdas de MEG para fase vapor são insignificantes. Apenas 0,3 Kg de MEG/106 Sm³ de gás são perdidas, independente da concentração (SLOAN, 2000).

Segundo Teixeira (2014), assumiremos para o processo *Slip Stream* como premissa geral que a perda de inibidores em conjunto com os sais está entre 0,1 e 1% em peso da corrente de produto (corrente de fundo do evaporador à vácuo para o MEG) e, considerando-se uma concentração de sais de 3% em peso da vazão de alimentação.

Os preços F.O.B para os agentes inibidores são : 1,25 USD/kg para o MEG ; 2,27 USD/kg para o Metanol e 0,800 USD/kg para o Etanol. (ALIBABA , 2015)

Utilizando os resultados das simulações em ambiente HYSYS em conjunto com as premissas assumidas anteriormente, foi possível calcular as perdas para MEG , Metanol e Etanol.

As perdas obtidas foram de 0,1961 kg/h tanto para o Metanol quanto para o Etanol, já para o MEG as perdas ficaram em 0,4031kg/h.

Quanto ao cálculo do CUT (custo de utilidade), desprezaremos os custos com água de resfriamento, visto que considerou-se água do mar como fluido de resfriamento. Os custos que ainda irão compor a CUT são os referentes à energia elétrica de acionamento de bombas, vácuo e compressores, além da energia para acionamento dos Heaters, Refervedores e Evaporador Flash.

Utilizaremos nesse trabalho um preço base de energia elétrica em ambiente *offshore* estimado em 0,154 USD/kWh (KABOUK et al., 2011). Tal valor refere-se à uma simulação de um sistema de geração de energia elétrica com turbinas a gás alimentadas com gás natural.

Sendo assim, é possível obter os valores de OPEX para os processos aqui tratados. As tabelas a seguir demonstram os resultados encontrados.

Tabela 26: Resultados do cálculo do OPEX para os processos analisados.

	CAPEX (USD)	Consumo Energético (kJ/h)	CUT (USD/ano)	CRM (USD/ano)	OPEX (USD/ano)
Processo MEG	2.104.469	8.376.660	3.139.014	4.414	6.349.690
Processo MeOH	1.128.348	7.796.000	2.921.421	3.900	4.772.950
Processo EtOH	1.768.064	6.535.000	2.448.882	1.734	5.100.574

IV. 4 - Comparação dos Processos

Como mencionado anteriormente, a escolha das premissas para os processos visava facilitar o exercício da comparação entre os mesmos. Dessa forma, baseando-se no fato de que os 3 processos analisados foram simulados sob as mesmas premissas e condições de operação semelhantes, e que o método de análise econômica aplicado foi o mesmo para todos processos, a tabela e os gráficos abaixo buscam ilustrar as comparações de CAPEX, OPEX e consumo energético:

Tabela 27: Consolidação do valores de CAPEX, OPEX e Consumo Energético dos processos analisados

	CAPEX (USD)	OPEX (USD/ano)	Consumo Energético (kW)
Processo MEG	2.104.469	6.349.690	2.327
Processo MeOH	1.128.348	4.929.595	2.166
Processo EtOH	1.768.064	5.100.574	1.815

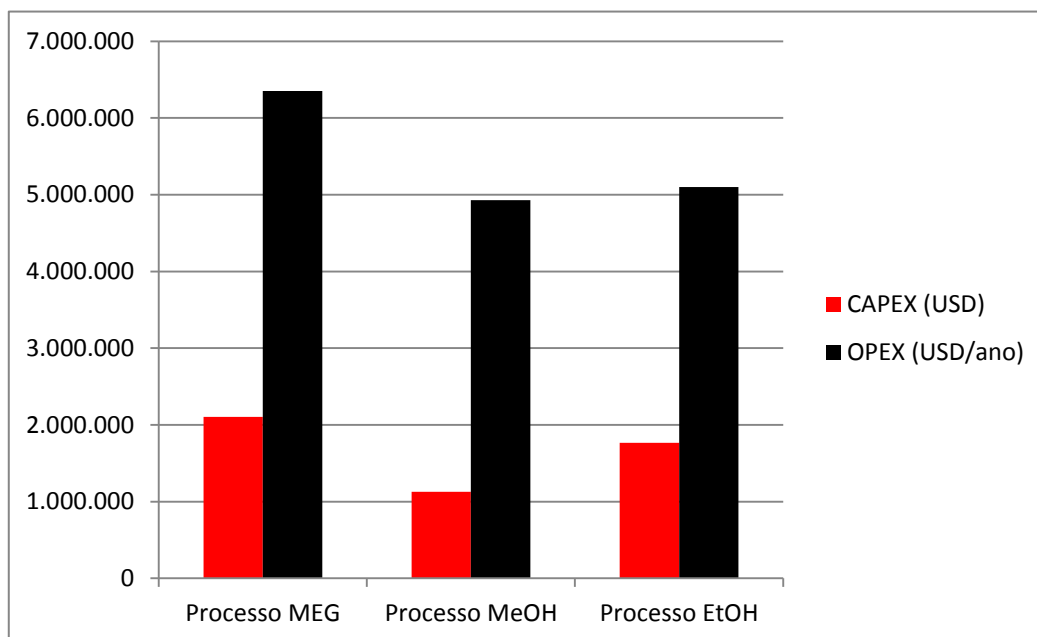


Figura 31: Gráfico comparativo de CAPEX e OPEX para cada processo

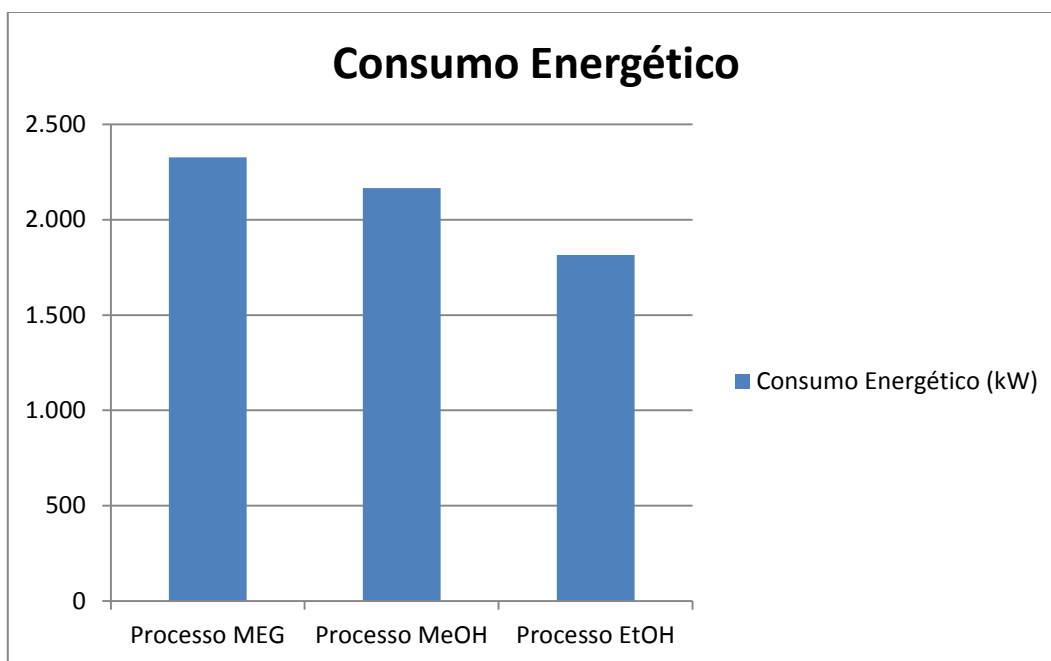


Figura 32: Gráfico comparativo de Consumo Energético para cada processo

Como já eram esperados, os processos de recuperação dos álcoois apresentaram valores de CAPEX e OPEX e de consumo energético menores do que os do processo de recuperação de MEG. Tal cenário já era esperado, principalmente, devido à menor complexidade dos processos de recuperação de Metanol e Etanol, havendo menos correntes e equipamentos nesses processos do que no processo relacionado ao glicol. Dessa forma, em termos de números absolutos, os processos de recuperação tradicional utilizados com os álcoois seriam os mais viáveis economicamente. Entretanto, há de se recordar que tal processo não promove a remoção de sais presentes nas correntes ricas, o que pode acarretar no acúmulo desses sais com o tempo, podendo gerar incrustações, corrosão e, conseqüentemente, problemas operacionais e de segurança que podem levar à paradas indesejáveis da planta para manutenção.

Dessa forma, reconhecendo-se a real necessidade de remoção dos sais antes da reinjeção dos inibidores, o processo *Slip Stream* ganha ainda mais relevância nas suas análises, principalmente pelo fato de apresentar dentro de seu processo uma etapa de retirada de sais.

Analisando os valores de CAPEX obtido para cada processo, percebe-se que o processo de recuperação do Etanol, ainda que possua uma menor complexidade e menor número de equipamentos, é o que mais se aproxima do valor obtido de CAPEX para o processo *Slip Stream*.

Isso deve-se principalmente pelo fato de que o dimensionamento dos equipamentos do processo do Etanol apresentou valores de áreas de troca térmica até 4 vezes maiores do que os obtidos para o Metanol em alguns equipamentos, aumentando os custos de investimentos para o Etanol. Ainda assim, o CAPEX obtido para o *Slip Stream* mostrou-se 19% maior do que o obtido para o Etanol.

Com relação ao consumo energético, o processo *Slip Stream* apresentou valores maiores do que os obtidos nos processos com os álcoois. Entretanto, dessa vez o processo que mais se aproxima do valor obtido para o glicol foi o Metanol. Tal fato pode ser explicado pela existência de um aquecedor no processo de recuperação do Metanol que não existe no de recuperação de Etanol, visto que o processo de recuperação de Etanol apresenta integração energética dentro da coluna.

Capítulo V – Conclusões

Buscou-se nesse trabalho analisar alternativas de recuperação de MEG, Metanol e Etanol, por serem agentes inibidores termodinâmicos de hidratos que já possuem eficácia testada e aprovada por diversas fontes. Além disso, a descoberta dos campos de óleo e gás do Pré-Sal e o desenvolvimento de novas tecnologias de exploração de óleo e gás em águas ultraprofundas impulsionam a busca por alternativas que evitem a formação indesejada de hidratos em sistemas de plataformas *offshore*.

Dessa forma, foram analisados 2 tipos principais de processos de recuperação conhecidos da literatura: Processo Tradicional (PT), aplicado ao Metanol e ao Etanol, e o Processo *Slip-Stream* (SS) aplicado ao MEG.

Deve-se salientar que alguns fatores irão determinar o processo mais adequado a ser utilizado na unidade de recuperação, como condições do poço a ser explorado, dimensões da plataforma e o tipo de inibidor. Outro ponto importante é o fato de que existem outros processos de recuperação que não foram analisados neste trabalho, mas que poderiam também serem considerados como alternativa de recuperação, como por exemplo o processo *Full-Stream*, reconhecidamente utilizado como um dos processos de recuperação de MEG.

Como foi possível observar nas simulações, todos os processos atingiram a premissa estabelecida de gerar uma corrente recuperada com concentração de 85% w/w do agente inibidor e 99,99% w/w água na corrente de água a ser descartada. Visto que todos os processos foram simulados sob as mesmas condições e premissas, tais fatos demonstram a viabilidade operacional de todos os processos de recuperação aqui estudados.

Entretanto, como mencionado anteriormente, o Processo Tradicional, aplicado na recuperação dos álcoois, não possui uma unidade de retirada de sal no seu sistema, o que pode levar a problemas com incrustações e corrosão nos equipamentos ao longo de maiores períodos de operação. Tais adversidades podem levar a problemas de operação e segurança nas plantas e são fatores limitantes nesse processo, o que, conseqüentemente, faz do Processo *Slip-Stream* uma tecnologia mais completa em comparação com as demais, justamente por possuir uma unidade de dessalinização em seu sistema.

Sob a ótica da questão econômica, analisou-se o CAPEX e o OPEX dos processos tratados, visando averiguar os principais custos de cada um. Há de se reconhecer que, ao assumir-se um número considerável de premissas, as análises econômicas podem torna-se imprecisas, mas

já demonstram sua utilidade para efeito de comparação. Além disso, outro importante fator analisado e também ligado à questão econômica foi o consumo energético, o qual também pode ser um limitante em um ambiente *offshore*.

Sendo assim, apesar de apresentar os maiores valores para CAPEX, OPEX e consumo energético, o conceito *Slip-Stream* demonstra sua vantagem econômica em relação aos demais processos. Para corroborar com essa dedução, é possível perceber que seu CAPEX apresenta-se 86% acima do menor valor obtido na Tabela 27, o que não aparenta ser uma porcentagem alarmante, devido ao maior número de equipamentos e à complexidade envolvida no processo.

Outrossim, o Processo *Slip-Stream* ainda apresenta outras vantagens relacionadas à sua operação, como o fato de ser possível variar sua fração *Slip* de acordo com as condições do campo explorado. Sabendo que a taxa de água de formação irá aumentar de acordo com a maturação do campo explorado, a fração “*Slip*” a ser tratada também tende a aumentar, o que não virá a ser um problema para esse processo graças à sua possibilidade de variação.

Com relação ao Processo Tradicional, é notório que suas limitações irão influir nas suas conclusões. Por não possuir uma unidade de dessalinização, os projetos que o utilizarem deverão possuir um menor tempo de operação, para que o acúmulo de sais no sistema não atinja a saturação levando à indesejada formação de incrustações mencionada anteriormente. Entretanto, há de se salientar que por apresentar menores valores de CAPEX, OPEX e consumo energético, o Processo Tradicional também demonstra sua viabilidade, ainda que limitada.

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_referenc_e.pdf>. Acesso em: 20 de maio 2015

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).

BRASIL, Nilo Índio et al, “Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus derivados, Processamento Primário, Processos de Refino, Petroquímica e Meio Ambiente” – Rio de Janeiro; LTC, 2011.

CALDAS, Jorge Navaes et al, “Internos de Torres: Pratos e Recheios” – 2ª Ed. – Rio de Janeiro; Interciência: Petrobras, 2007.

CAMPBELL, J. M. Gas Conditioning and processing – Equipment and Modules, Vol.2, 7th Edition. ed. USA: Campbell Petroleum Series, 1992.

CARROLL, J.J., “Natural gas hydrates: a guide for engineers”. 2009, Amsterdam: Elsevier. XVII, 276 s.

CHANDRAGUPTHAN, B., “An Insight to Inhibitors”. PETROMIN. Disponível em: <<http://www.pmpipelinersafan.com/mag/ppl0911/t50.pdf>>, (2011).

COCHRAN, S., 2003, “Hydrate Control and Remediation Best Practices in Deepwater Oil Developments”, Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 5-8 May 2003

DOUGLAS, James M. “Conceptual Design of Chemical Process” – International Edition, 1988 - University of Massachusetts, McGraw-Hill Book Company, New York.

ENGLEZOS, P.; KALOGERAKIS, K.; DHOLABHAI, D.; BISHNOI, P.R. “Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane”, Chemical Engineering Science, 1987), 42 (11): p. 2659-2666.

HASANOV, Bashir et al.; “Volume Costs of Antihydrates Used in Some of the Main Gas Fields in Norway” – Norwegian University of Science and Technology (NTNU); Department of Petroleum Technology and Applied Geophysics, Trondheim, 2010. Disponível em: <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/oppgaver/Oppgaver2010/10Hasanov.pdf>.

Acessado em: 08 de julho de 2015

HEIDARYAN, E., Moghadasi, J., Salarabadi, A., 2010. “A new and reliable model for predicting methane viscosity at high pressures and high temperatures”. J. Nat. Gas. Chem. 19, 552e556.

IGBOANUSI U.P., A.C.O., “The Advancement from Thermodynamic Inhibitors to Kinetic Inhibitors and Anti-Agglomerants in Natural Gas Flow Assurance”. International Journal of Chemical and Environmental Engineering, 2011. 2(2): p. 131-134.

KELLAND M.A., Svartaas T.M., Dybvik L., “New generation of gas hydrate inhibitors”, Society of Petroleum Engineers (SPE), Dallas, TX, USA, 1995, pp. 529-537.

LI, Xiaoyun, Statoil, 2009: ”Gasshydrater”, Kårstø hydratkurs 2009, Statoil Forskningscenter, Trondheim.

JAGER, M.D., C.J. Peters, E.D. Sloan, Fluid Phase Equilibria 193 (2002) 17-28.

MACEDO, Vanessa Augusta Pires; “Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados”, Dissertação (Mestrado – Programa de pós-graduação em Engenharia Química; Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2009

ATILHAN, M; APARICIO, S.; BENYAHIA, Farid and DENIZ, Erhan (2012).” Natural Gas Hydrates, Advances in Natural Gas Technology”, Dr. Hamid Al-Megren (Ed.), ISBN: 978-953-51-0507-7, InTech, Available from: http://www.intechopen.com/books/advances-in-natural-gas-technology/natural_gas_hydrates

MOKHATAB, S., Wilkens, R.J, Leontaritis, K.J. (December 2006). “A review of Strategies for Solving Gas-Hydrate Problems in Subsea Pipelines”. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects.

MOORE, Walter J. “Physical Chemistry”, 3rd ed., Prentice-Hall 1962, pp140-142

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.

NOTZ P.K., Bumgardner S.B., Schaneman B.D., Todd J.L., “Application of Kinetic Inhibitors to Gas Hydrate Problems” ,SPE Production and Facilities 11 (1996) 256-260.

OWREN, G. (February 2012). “Multiphase and flow assurance technology”. Statoil. Trondheim.

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.

PERLINGEIRO, Carlos Augusto G. “Engenharia de Processos: Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos” – São Paulo: Blucher, 2005.

PHILLIPS, N.J. and M. Grainger, “Development and Application of Kinetic Hydrate Inhibitors in the North Sea”, in SPE Gas Technology Symposium. 1998, Society of Petroleum Engineers Inc.: Calgary, Alberta, Canada.

PICKERING, P.E., Edmonds, B., Moorwood, R.A.S. et al. (Unknown date). “Evaluation of new chemicals and alternatives for mitigating hydrates in oil and gas production”. FEESA, Enabling truly integrated decision making.

HAGHIGHI, M. et al (2012). “Feasibility study of thermally enhanced gas recovery of coal seam gas reservoirs using geothermal resources.” Energy and Fuels 26(8): 5048-5059.

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 8 de junho de 2015

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: 8 de junho de 2015

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

SLOAN, E. Dendy, “Offshore Hydrate Engineering Handbook” – ARCO Exploration and Production Technology Company, 1998.

SLOAN, E. Dendy; “Hydrate Engineering” – Society of Petroleum Engineers US, 2000.

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 de junho 2015

STATOILHYDRO. “Glycol injection and processing”. 2008. Disponível em: <<http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/lysark/LysarkKaasa2008.pdf>>. Acesso em: 15 de junho de 2015

STEINBAKK, C.H. 2012. “Hydrate Inhibition – and the environmental impact”. Student Project, TPG4140 Natural Gas. NTNU. Trondheim, Norway.

STORR, M.T., et al., “Kinetic Inhibitor of Hydrate Crystallization”. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(5): p. 1569-1576.

TEIXEIRA, Alexandre Mendonça, “Análise Exergética de Processos de Recuperação de Monoetileno Glicol (MEG) em Plataformas *Offshore*”, Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências. (2014)

TEIXEIRA, Alexandre Mendonça, “Análise Técnica, Econômica e Energética de Processos de Recuperação de MEG em Plataformas *Offshore*”, 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. Universidade Federal do Rio de Janeiro (2014)

TIAN, J., et al., “Low Dosage Hydrate Inhibitors (LDHI): Advances and Developments in Flow Assurance Technology for Offshore Oil and Gas Production”’s, in Offshore Technology Conference. 2011, Offshore Technology Conference: Houston, Texas, USA.

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

VILLANO, L.D., et al., "A Study of the Kinetic Hydrate Inhibitor Performance and Seawater Biodegradability of a Series of Poly(2-alkyl-2-oxazoline)s". Energy & Fuels, 2009. **23**(7): p. 3665-3673.

WATSON, M., Pickering, P., Hawkes, N. 2003. "The Flow Assurance dilemma: Risk Vs. Cost?". FEESA.

WU M., Wang S., Liu H., "A Study On Inhibitors for the Prevention of Hydrate Formation in Gas Transmission Pipeline" Journal of Natural Gas Chemistry 16 (2007) 81-85.

YOUSIF, M., Austvik, T., Berge, L., Lysne, D., "The Effects of Low Concentration Methanol Solutions on Hydrate Formation," in Proc. 2nd Intl. Conf. on Natural Gas Hydrates, p. 291, (Monfort, J.P., ed.), Toulouse, 2-6 June (1996)

ZHENG, J., et al., Innovative KHI Polymers for Gas Hydrate Control, in Offshore Technology Conference. 2011, Offshore Technology Conference: Houston, Texas, USA

ZOUAIN, Ricardo N. Ayup, "Sistemas de Produção, Refino e Transporte de Petróleo" – Notas de aula, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Disponível em: http://www.producao.ufrgs.br/arquivos/disciplinas/492_aula_1_4.pdf. Acessado em 08 de julho de 2015.