PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Análise Exergética de Processos de Recuperação de Monoetileno Glicol (MEG) em Plataformas *Offshore*

Alexandre Mendonça Teixeira

Dissertação de Mestrado

Orientadores

Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.

Novembro de 2014

ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE MONOETILENO GLICOL (MEG) EM PLATAFORMAS *OFFSHORE*

Alexandre Mendonça Teixeira

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.

Aprovado por:

_____
José Luiz de Medeiros, D. Sc.
(orientador – presidente da banca)

_____
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.
(orientador)

_____
Claudio Augusto Oller do Nascimento, Ph. D.

_____
Víctor Rolando Ruiz Ahón, D. Sc.

_____
Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, Ph. D.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Novembro de 2014

Teixeira, Alexandre Mendonça

Análise exergética de processos de recuperação de monoetileno glicol (MEG) em plataformas offshore. / Alexandre Mendonça Teixeira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xvii, 130 p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014. Orientadores: José Luiz de Medeiros, D. Sc. e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.

1. Hidratos. 2. Monoetileno glicol. 3. Exergia. 4. Tese. (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros, D. Sc. e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D. I. Título.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Aos professores da comissão do programa de integração graduação-pós-graduação, por todo o esforço desprendido para tornar isto possível.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE MONOETILENO GLICOL (MEG) EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Alexandre Mendonça Teixeira
Novembro, 2014

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

Hidratos são compostos sólidos cristalinos com aparência similar ao gelo compostos por hidrocarbonetos leves e água cuja formação em tubulações de gás natural pode levar a diversos problemas na Indústria de Óleo e Gás, tal como o bloqueio de tubulações, gerando paradas operacionais e riscos. Para evitar esses problemas indesejáveis, a injeção de inibidores de hidratos na cabeça dos poços é amplamente empregada. Há diversas opções para inibidores de hidratos. No presente trabalho, o monoetileno glicol (MEG) foi empregado por apresentar uma série de vantagens em comparação com outros inibidores. Como o MEG pode ser reutilizado, é necessária a sua reconcentração, bem como a remoção de sais antes de sua recirculação nas tubulações, de modo a evitar que estes sais se acumulem, atinjam a saturação e, consequentemente, formem incrustações. Os processos de recuperação de MEG podem ser divididos em três tipos: o Processo Tradicional, o Processo *Full-Stream* e o Processo *Slip-Stream*. Estes processos foram discutidos e comparados via Análise Energética, bem como via Análise Exergética. A Análise Exergética se baseou em duas diferentes abordagens: A primeira alocando o Reservatório Ambiental de Referência (RAR) como a atmosfera ao nível do mar apenas; e a segunda alocando o RAR como ar atmosférico saturado em água ao nível do mar em equilíbrio com água líquida contendo MEG à diluição infinita. As duas abordagens geraram resultados diferentes, mas, em ambos os casos, o Processo Tradicional apresentou a maior eficiência exergética e menor consumo energético, enquanto que o Processo *Full-Stream* apresentou menor eficiência exergética e maior consumo energético. O Processo *Slip-Stream* ocupou uma posição intermediária entre eles. Para resolver os balanços de massa e energia estacionários dos processos citados, utilizou-se o simulador comercial Aspen HYSYS®.

Abstract of Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química /UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

EXERGETIC ANALYSIS OF PROCESSES FOR MONOETHYLENE GLYCOL (MEG) RECOVERY IN OFFSHORE PLATFORMS

Alexandre Mendonça Teixeira
November, 2014

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

Hydrates are ice-like crystalline compounds comprised of water and light hydrocarbons whose formation in natural gas pipelines can lead to several problems in Oil and Gas Industry such as pipeline blockage, which may entail serious operational and safety issues. To avoid these undesirable problems, the injection of hydrate inhibitors in well-heads is widely employed. There are several options for hydrate inhibitors. In the present work, Monoethylene Glycol (MEG) was chosen due to its comparative advantages to other inhibitors. As MEG can be reused, its re-concentration is necessary, as well as its salt removal before its recirculation through subsea pipelines, in order to prevent accumulation of salts, reaching saturation levels and, consequently, causing scaling. MEG Recovery processes can be divided into three types: Traditional Process, Full-Stream Process and Slip-Stream Process. These processes were discussed and compared via Energy Analysis, as well as via Exergy Analysis. The Exergy Analysis was based on two different approaches: Firstly allocating the Reference Environmental Reservoir (RER) as the atmosphere at sea level; secondly allocating the RER as sea level atmospheric air saturated with water in equilibrium with liquid water containing MEG at infinite dilution. Those two approaches led to different results, but, in both cases, the Traditional Process had the highest exergy efficiency and lowest energy consumption, while the Full-Stream Process had the lowest exergy efficiency and highest energy consumption. The Slip-Stream Process occupied an intermediate position between them. The professional simulator Aspen HYSYS® was used for solving mass and energy balances for the considered processes.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução 1
I.1 – Motivação 1
I.2 – Objetivos e Metodologia 2
I.3 – Descrição da Dissertação 3
Capítulo II – Revisão Biliográfica 4
II.1 – Hidratos 4
II.2 – Inibição de Hidratos 11
II.2.1 – Inibidores Termodinâmicos 12
II.2.1.1 – MEG vs. Metanol 14
II.2.2 – Inibidores Cinéticos 19
II.2.3 – Inibidores Anti-aglomerantes 21
II.3 – Tecnologias de Recuperação de MEG 23
II.3.1 – Processo Tradicional 27
II.3.2 – Processo *Full-Stream* (Recuperação Total) 30
II.3.3 – Processo *Slip-Stream* 35
II.4 – Situação Mundial 37
II.4.1 – Situação no Brasil 37
II.4.2 – Situação nos EUA 39
II.4.3 – Situação na União Europeia 40
II.5 – Exergia 42
Capítulo III – Simulação dos Processos MRU 49
III.1 – Premissas dos Processos 50
III.2 – Simulação dos Processos com e sem a presença de componente salino 51
III.2.1 – Processo Tradicional de Recuperação de MEG 51
III.2.2 – Processo *Full-Stream* de Recuperação de MEG 55
III.2.3 – Processo *Slip-Stream* de Recuperação de MEG 60
III.3 – Análise Energética e Comparação entre os Processos 65
Capítulo IV – Análise Exergética dos Processos MRU 68
IV.1 – Definição Matemática para Exergia 70
IV.2 – Reservatório Ambiental de Referência (RAR) 78
IV.2.1 – Definição RAR na Abordagem #1 79
IV.2.2 – Definição RAR na Abordagem #2 83

IV.3 – Análise Exergética dos Processos....88
IV.3.1 – Abordagem #1....88
IV.3.1.1 – Processo Tradicional....88
IV.3.1.2 – Processo *Full-Stream*....92
IV.3.1.3 – Processo *Slip-Stream*....98
IV.3.2 – Abordagem #2....103
IV.3.2.1 – Processo Tradicional....105
IV.3.2.2 – Processo *Full-Stream*....108
IV.3.2.3 – Processo *Slip-Stream*....113
IV.4 – Comparação entre os Resultados de Análise Exergética....118
Capítulo V – Conclusões....120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS....124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração de flowlines horizontais. 5
Figura 2 - Início da formação de hidrato na parede de uma tubulação. 6
Figura 3 – Remoção de hidrato do interior de uma tubulação 6
Figura 4 – Ilustração do "gelo que queima" 7
Figura 5 – Estruturas cristalinas de hidratos. (a) Estrutura do tipo I; (b) Estrutura do tipo II; (c) Estrutura do tipo H. 7
Figura 6 – Exemplo de estrutura de hidrato de metano 8
Figura 7 – Curva típica de equilíbrio de formação de hidratos de CH4. 9
Figura 8 – Diferentes ações de inibidores de hidratos. 11
Figura 9 – Exemplo de ação de inibidor termodinâmico MEG sobre água líquida em presença de CH_4. Dados em %w/w de MEG na solução. Fonte: Gupta (2012) 13
Figura 10 – Estrutura do MEG. 14
Figura 11 – Inibidores cinéticos mais utilizados: (A) poli (N-vinilpirrolidona) e (B) poli (N-vinilcaprolactana). 20
Figura 12 – Estrutura do copolímero de poli (N-vinilpirrolidona-co-N-vinilcaprolactana) 20
Figura 13 – Polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol 22
Figura 14 – Copolímero de Etileno diamina dibloco de PO-EO. 22
Figura 15 – Sistema Fechado de Injeção e Recuperação de MEG típico. 24
Figura 16 – Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG. 27
Figura 17 – Ilustração de deposição de sais e resíduos em um trocador de calor, devido ao seu acúmulo no MEG Rico 28
Figura 18 – Diagrama de blocos do Processo *Full-Stream*. 30
Figura 19 – Parte Principal do Fluxograma do Processo *Full-Stream* de Recuperação de MEG. Fonte: Adaptado de StatoilHydro (2008) 31
Figura 20 – Exemplo de Trocador de Calor do tipo SHE. 32
Figura 21 – Faixa típica para pressões e temperaturas de operação *Full-Stream*. 33
Figura 22 – Diagrama de blocos do Processo *Slip-Stream*. 35
Figura 23 – Ilustração de Processo *Slip-Stream*. 36

Figura 24: Maiores campos de produção de gás do Brasil. 37
Figura 25 – Módulo *offshore* de Recuperação de MEG fornecido pela empresa Aker Solutions em Cidade de Santos. 38
Figura 26 – Campo de Ormen-Lange. 40
Figura 27: Esquematização da exergia física, química e total. 45
Figura 28: Figura ilustrativa de um Diagrama de Sankey em Análise Exergética. 47
Figura 29 – Esquema proposto para o condensador da coluna de destilação atmosférica 51
Figura 30 – Fluxograma do Processo de Recuperação Tradicional (Com e Sem Sal) 52
Figura 31 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Full-Stream* (Sem Sal) 56
Figura 32 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Full-Stream* (Com Sal) 57
Figura 33 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Slip-Stream* (Sem Sal) 61
Figura 34 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Slip-Stream* (Com Sal) 62
Figura 35 – Consumo Energético para os Processos MRU 66
Figura 36 – Representação Esquemática de um Sistema Aberto Geral para a realização da Análise Exergética. 71
Figura 37 – Procedimento para determinação das propriedades do RAR da Abordagem #2 83
Figura 38 – Representação gráfica para obtenção de propriedade a diluição infinita. 87
Figura 39 – Diagrama de Sankey para Processo Tradicional, Abordagem #1 90
Figura 40 – Diagrama de Sankey para Coluna Atmosférica do Processo Tradicional, Abordagem #1 91
Figura 41 – Diagrama de Sankey para o Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 95
Figura 42 - Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 96

Figura 43 – Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a Vácuo do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 96
Figura 44 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 97
Figura 45 – Diagrama de Sankey para o Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1. 101
Figura 46 - Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 101
Figura 47 - Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a Vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 102
Figura 48 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 102
Figura 49 – Representação Gráfica de G Molar x X_{MEG} e de μ^0_{MEG} 104
Figura 50 – Diagrama de Sankey para o Processo Tradicional, Abordagem #2. 107
Figura 51 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Atmosférica do Processo Tradicional, Abordagem #2 107
Figura 52 – Diagrama de Sankey para o Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 111
Figura 53 – Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 111
Figura 54 – Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a vácuo do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 112
Figura 55 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 112
Figura 56 – Diagrama de Sankey para o Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2. 116
Figura 57 – Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 116
Figura 58 – Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 117
Figura 59 – Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 117

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do MEG 15
Tabela 2 – Comparação de características do MEG e Metanol 17
Tabela 3– Comparação entre energia e exergia 43
Tabela 4 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Tradicional (Com Sal) 53
Tabela 5 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Tradicional (Com Sal) 53
Tabela 6 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Tradicional (Sem Sal) 54
Tabela 7 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Tradicional (Sem Sal) 54
Tabela 8 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Full-Stream* (Com Sal) 58
Tabela 9 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Full-Stream* (Com Sal) 58
Tabela 10 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Full-Stream* (Sem Sal) 59
Tabela 11 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Full-Stream* (Sem Sal) 59
Tabela 12 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Slip-Stream* (Com Sal) 63
Tabela 13 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Slip-Stream* (Com Sal) 63
Tabela 14 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Slip-Stream* (Sem Sal) 64
Tabela 15 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Slip-Stream* (Sem Sal) 64
Tabela 16 – Concentração do MEG Pobre obtido em cada processo 65
Tabela 17 – Consumo energético (kW) para os processos simulados 65
Tabela 18: Composição do RAR da Abordagem #1 79
Tabela 19 – Potencial Químico RAR das Espécies Presentes na Atmosfera na Abordagem #1 (T_0=298,15K, P_0=1atm) 81

Tabela 20 – Potencial Químico RAR das Espécies Presentes na Atmosfera na Abordagem #2 (T_0=298,15K, P_0=1atm) 84
Tabela 21 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo Tradicional, Abordagem #1 88
Tabela 22 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo Tradicional 89
Tabela 23 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo Tradicional, Abordagem #1 89
Tabela 24 – Eficiência Exergética para o Processo Tradicional 89
Tabela 25 – Validação dos Cálculos de Exergia 90
Tabela 26 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 92
Tabela 27 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 92
Tabela 28 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 93
Tabela 29 – Análise Exergética de correntes materiais – *Flash-Evaporator* operando a vácuo do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 93
Tabela 30 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1 94
Tabela 31 – Eficiência Exergética para o Processo *Full-Stream* 94
Tabela 32 – Validação dos Cálculos de Exergia 94
Tabela 33 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 98
Tabela 34 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 98
Tabela 35 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 99
Tabela 36 – Análise Exergética de Correntes Materiais – *Flash-Evaporator* operando a Vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 99
Tabela 37 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1 100
Tabela 38 – Eficiência Exergética para o Processo *Slip-Stream* 100

Tabela 39 – Validação dos Cálculos de Exergia 100
Tabela 40 – Construção da Curva G Molar x X_{MEG} a 25ºC e 1atm 103
Tabela 41 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo Tradicional, Abordagem #2 105
Tabela 42 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo Tradicional 105
Tabela 43 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo Tradicional, Abordagem #2 106
Tabela 44 – Eficiência Exergética para o Processo Tradicional 106
Tabela 45 – Validação dos Cálculos de Exergia 106
Tabela 46 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 108
Tabela 47 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Full-Stream* 108
Tabela 48 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 109
Tabela 49 – Análise Exergética de Correntes Materiais – *Flash-Evaporator* operando a vácuo do Processo *Full-Stream,* Abordagem #2 109
Tabela 50 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2 110
Tabela 51 – Eficiência Exergética para o Processo *Full-Stream* 110
Tabela 52 – Validação dos Cálculos de Exergia 110
Tabela 53 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 113
Tabela 54 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Slip-Stream,* Abordagem #2 113
Tabela 55 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 114
Tabela 56 – Análise Exergética de Correntes Materiais – *Flash-Evaporator* operando a vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 114
Tabela 57 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2 115
Tabela 58 – Eficiência Exergética para o Processo *Slip-Stream* 115

Tabela 59 – Validação dos Cálculos de Exergia 115
Tabela 60 – Eficiências Exergéticas (%) para os Processos 118

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E TERMINOLOGIAS

ADC	*Atmospheric Distillation Column*
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CAPEX	*Capital Expenditures* (US$)
FLS	*Flash-Evaporator*
HSE	*Health, Safety and Environment*
MEG	Monoetileno Glicol
MRU	MEG Recovery Unit
OPEX	*Operational Expenditures* (US$/ano)
RAR	Reservatório ambiental de referência (por exemplo, a atmosfera ao nível do mar e os sistemas aquáticos e solo rochoso em equilíbrio com ela)
RE	Regime Estacionário
SA	Sistema Aberto
SHE	*Spiral Heat Exchanger*
SMS	Saúde, Meio-Ambiente e Segurança
SVE	*Solid-Vapor Equilibrium* (Equilíbrio Sólido-Vapor)
VDC	*Vacuum Distillation Column*
VLE	*Vapor-Liquid Equilibrium* (Equilíbrio Líquido-Vapor)

NOMENCLATURA

Símbolos Matemáticos	Unidade	Descrição
$\overline{B}_k$	kJ/kgmol	Exergia molar da corrente *k*
$\dot{B}_k$	kW	Taxa de exergia associada à corrente *k*
$\dot{B}_{Entrada}$, $\dot{B}_{Saída}$	kW	Taxas de exergia de Entrada e de Saída do sistema
F	mol/s	Taxa molar de corrente
F_k	mol/s	Taxa molar da corrente de entrada *k*
$\overline{G}_i$	kJ/kgmol	Energia de Gibbs parcial molar do componente "i"
$\overline{H}_k$	kJ/kgmol	Entalpia molar da corrente *k*
K_k	mol/s	Taxa molar da corrente de saída *k*
M	-----	Propriedade termodinâmica qualquer
nc	-----	Número de componentes químicos
nfs, nps	-----	Números de correntes de entrada e de saída
nwi, nwe	-----	Número de efeitos de trabalho recebidos (importados) e produzidos (exportados) pelo sistema
N_k , $\dot{N}_k$	mol,mol/s	Número de mol de espécie *k* e a respectiva taxa
$P_0 = 1$	atm	Pressão do RAR
$\dot{Q}_k$	kW	Carga térmica *k*
$\dot{Q}_0$	kW	Carga térmica recebida pelo sistema de R_H
$R = 8{,}3144621$	kJ/kgmol.K	Constante dos gases ideais
R_k	-----	Reservatório de componente *k* em coordenadas T_0, μ_k^0
$\overline{S}_k$	kJ/kgmol.K	Entropia molar da corrente *k*
S, $\dot{S}$	kJ/kgmol.K kJ/kgmol.K.s	Entropia e taxa de variação de entropia
$T_0 = 298{,}15$	K	Temperatura do RAR
V, $\dot{V}$	m^3, m^3/s	Volume e taxa de variação de volume
Y_i	-----	Fração molar da espécie *i* em uma corrente qualquer
Y_i^0	-----	Fração molar da espécie *i* no RAR
Y_{ik}	-----	Fração molar da espécie *i* na corrente *k*
$\dot{W}$	kW	Taxa de trabalho feito pelo sistema
$\dot{W}^{Lost} = \dot{W}^{MAX} - \dot{W}$	kW	Taxa de Trabalho Perdido na operação do sistema
$\dot{W}_{Recebido}$, $\dot{W}_{Produzido}$	kW	Taxas de trabalho recebido (importado) e produzido (exportado) pelo processo
$\dot{W}_V$	kW	Taxa de trabalho feito pelo sistema sobre R_V

Símbolos Gregos	Unidade	Descrição
$\eta\%$	-----	Eficiência exergética percentual do processo
μ_i	kJ/kgmol	Potencial químico da espécie *i*
μ_i^0	kJ/kgmol	Potencial químico em equilíbrio com RAR da espécie *i* $\mu_i^0 = \mu_i^{f,0}(T_0, P_0) + RT_0 \ln Y_i^0$
$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$	kJ/kgmol	Potencial químico da espécie *i* como gás ideal puro a T_0, P_0
$\dot{\Omega}_k$	mol/s	Taxa de criação de espécie *k* no Universo
$\dot{\Omega}_S$	kJ/K.s	Taxa de criação de entropia no Universo
$\dot{\Omega}_V$	m^3/s	Taxa de criação de volume no Universo

Capítulo I – Introdução

I.1 – Motivação

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

Um dos problemas mais relevantes presente na exploração de gás natural em ambiente *offshore*, principalmente em águas ultraprofundas, é a formação de hidratos de metano nas tubulações, formação esta favorecida por basicamente três fatores: (i) presença de água de produção junto ao gás; (ii) condições de alta pressão nas *flowlines*; (iii) baixa temperatura externa de 0ºC a 4ºC nas tubulações devido à alta profundidade envolvida. O gerenciamento de hidratos de gás é considerado o aspecto mais crítico das concepções das estratégias de garantia de escoamento, pois obstruções de hidratos podem ser responsáveis pela maior parte dos impactos econômicos e de segurança na operação das linhas de fluxo, e podem parar a produção completamente por vários dias ou meses e, no pior dos casos, podem levar ao abandono da linha (NAZERI et al., 2014).

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

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

Como o MEG pode ser re-utilizado, é necessária a sua reconcentração, bem como a remoção de sais antes de sua reinjeção, de modo a evitar que estes sais se acumulem, atinjam a saturação e, consequentemente, formem incrustações nas tubulações e

equipamentos. Os processos atuais de recuperação de MEG podem ser divididos em três tipos: o Processo Tradicional, o Processo Full-Stream e o Processo Slip-Stream.

Em ambiente *offshore*, onde os recursos são limitados, é de grande relevância determinar o consumo energético de cada processo, bem como realizar uma análise de cunho termodinâmico acerca da variação da qualidade da energia ao longo dos processos. Com este fim, considera-se neste trabalho a Análise Exergética dos processos de recuperação de MEG. Tal análise permite quantificar e comparar a porcentagem de exergia destruída, devido às irreversibilidades associadas aos processos, bem como as fontes de destruição de exergia (ineficiências).

I.2 – Objetivos e Metodologia

O objetivo do presente trabalho é comparar os três processos citados de recuperação de MEG quanto ao consumo energético e quanto à eficiência exergética. Os processos são comparados através da montagem e resolução de balanços de massa e energia dos fluxogramas respectivos no simulador profissional HYSYS, gerando valores de consumo energético para os três processos, bem como fornecendo as propriedades termodinâmicas das correntes para a realização da Análise Exergética.

Assim, para alcançar este objetivo, primeiramente são definidos os fluxogramas dos três processos de recuperação de MEG e as respectivas condições básicas de operação. Os três processos em questão foram simulados em ambiente HYSYS, de modo a possibilitar o conhecimento a respeito das propriedades físicas das correntes, bem como do consumo energético. Devido às dificuldades para se lidar com a termodinâmica de eletrólitos nos cálculos de exergia, e dado que a solução de MEG rico a tratar nas plantas de recuperação frequentemente tem NaCl dissolvido, os processos foram simulados em dois contextos: Em primeiro lugar incluindo o NaCl na modelagem; e, em segundo lugar, não incluindo o componente salino na simulação. Comparando-se os dois contextos foi possível avaliar o impacto da inclusão (ou não) de NaCl nos resultados.

A expressão matemática para a exergia foi desenvolvida através da aplicação de equações de conservação e das Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica para os sistemas em questão. Por fim, o Reservatório Ambiental de Referência (RAR) foi definido, utilizando-se dois critérios distintos para a atmosfera de referência e para o

correspondente estado da espécie MEG. Os valores de taxa de exergia foram calculados para as correntes pertinentes a partir das propriedades resultantes das simulações com auxílio de planilha MS Excel, possibilitando, assim, a comparação entre as eficiências dos processos e as abordagens utilizadas.

I.3 – Descrição da Dissertação

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

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

O Capítulo III descreve a implementação dos fluxogramas em ambiente HYSYS, explicitando as premissas utilizadas, as condições de operação e os resultados das simulações realizadas para ambos os contextos que incluem e não incluem o componente salino.

O Capítulo IV apresenta a Análise Exergética sob os dois pontos de vista citados – a respeito do Reservatório Ambiental de Referência (RAR) – para os três processos estudados. São, portanto, seis análises para as quais são gerados Diagramas de Sankey para os processos e para as principais unidades de cada processo. Segue-se uma discussão acerca destes resultados.

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

Capítulo II – Revisão Biliográfica

II.1 – Hidratos

Hidratos são compostos sólidos cristalinos, com aspecto semelhante ao gelo, compostos por água e hidrocarbonetos leves como CH_4. As condições que promovem a formação de hidratos são baixas temperaturas, altas pressões e gás com água livre presente (GUPTA et al., 2012). Os hidratos de gás também são comumente referidos como clatratos.

Hidratos são frequentemente remetidos como o problema mais crítico em operações de produção de gás natural em águas profundas (GUPTA et al., 2012). A formação de hidratos pode interromper o fluxo de gás natural total ou parcialmente, causando a obstrução dos seguintes espaços a montante da plataforma de produção:

- *Choke lines* e *kill lines* (tubulações de acesso secundário ao poço);
- Espaço anular (espaço existente entre a coluna de produção e o *casing*);
- Abaixo do BOP (válvula para controle de erupções gasosas);
- Na coluna de produção propriamente;
- Em *flowlines* que transportam gás entre o poço e *risers*;
- Nos *risers* (equipamento que conectam *flowlines* à plataforma);
- Acima do BOP ou no seu revestimento.

Ainda há outros locais a jusante da plataforma de produção onde há possibilidade de formação de hidratos (BAPTISTA, 2007) que são:

- Sistema de tubulações e instalações da plataforma;
- Dutos *subsea* de transporte de gás;
- Dutos de produtos da plataforma; e
- Sistemas subterrâneos de armazenamento de gás.

Além disso, embora o desafio da formação de hidratos seja predominantemente ligado aos sistemas de produção de gás, os hidratos também podem se formar em sistemas de produção de óleo com gás e água associados *in situ*. Em geral, quando o fluido multifásico produzido na cabeça do poço escoa através dos dutos submarinos, a

temperatura do fluido cai com o tempo e a distância percorrida pelo fluido. Assim, na maioria dos dutos submarinos, a corrente de produção esfria até a temperatura do fundo do mar antes de chegar às facilidades de processamento, tornando possível a formação de hidratos, como pode ser visto na Figura 1. Outro caso ocorre durante a parada na planta (*shut-down)*, em que os fluidos nos dutos se resfriam até a temperatura ambiente/do fundo do mar a altas pressões, a não ser que o sistema seja despressurizado. Ou seja, em geral, dependendo da composição do fluido e condições de temperatura e pressão, a formação de hidratos também pode ocorrer em sistemas de escoamento multifásico de óleo e gás (KANU et al., 2014).

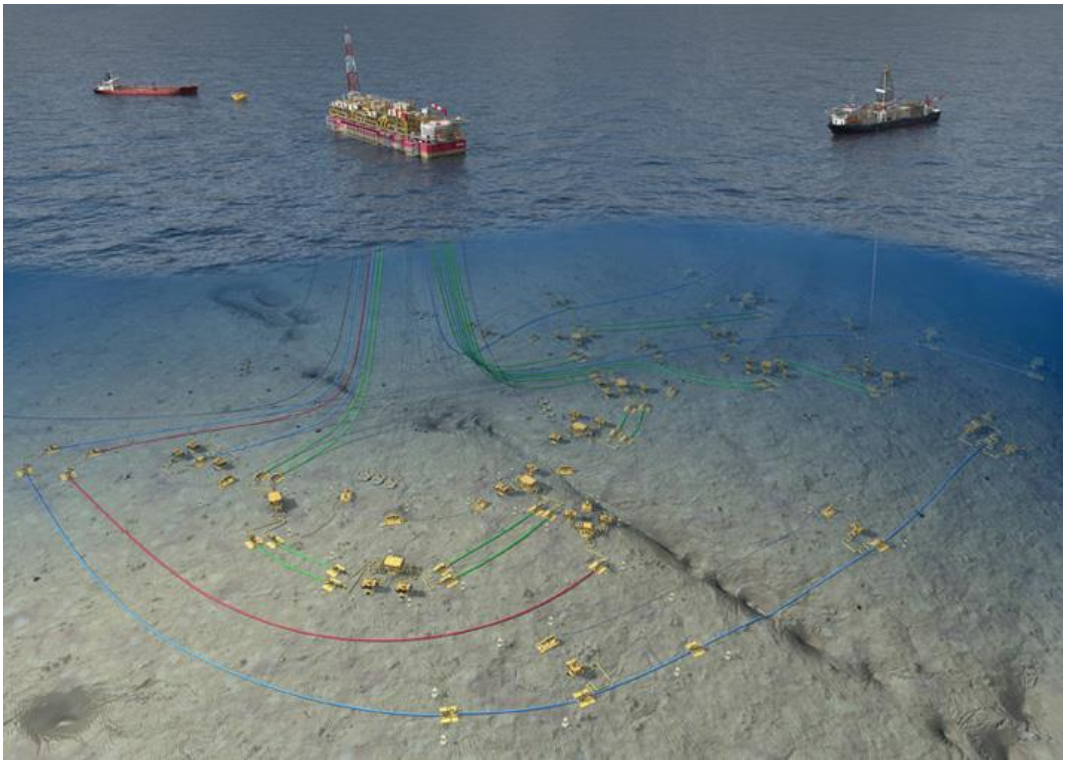

Figura 1 – Ilustração de *flowlines* horizontais.

O custo para a indústria do petróleo para inibir a formação de hidratos é estimado em 5% a 8% do custo total de produção (CHANDRAGUPTHAN, 2011). Nas Figuras 2 e 3, pode-se perceber o seu principal aspecto.

Figura 2 - Início da formação de hidrato na parede de uma tubulação.

Figura 3 – Remoção de hidrato do interior de uma tubulação

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

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

Figura 4 – Ilustração do "gelo que queima"

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

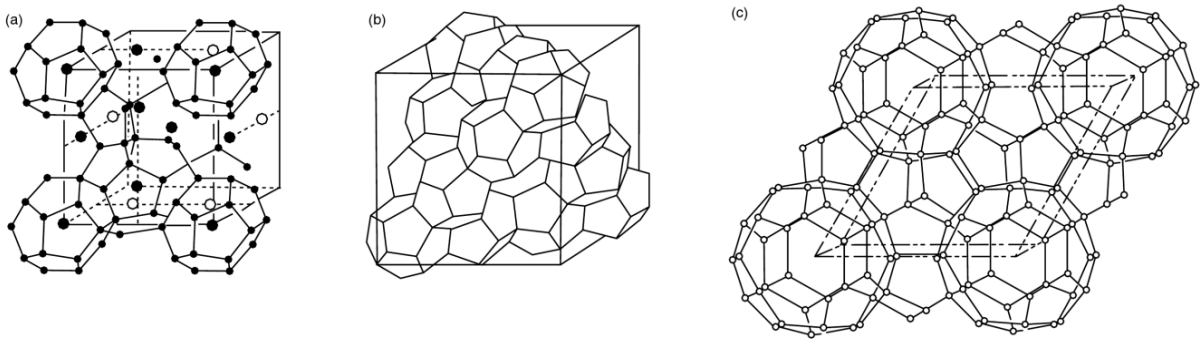

Figura 5 – Estruturas cristalinas de hidratos. (a) Estrutura do tipo I; (b) Estrutura do tipo II; (c) Estrutura do tipo H.

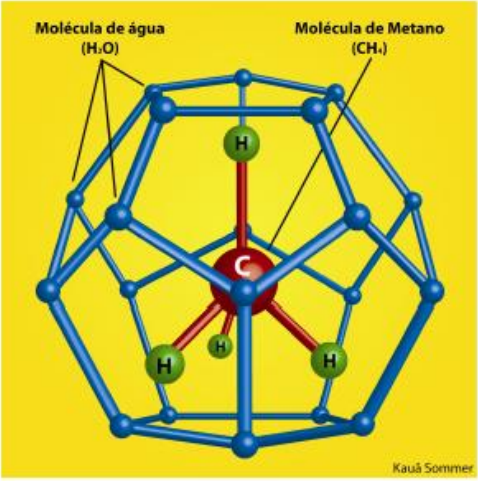

Figura 6 – Exemplo de estrutura de hidrato de metano

Uma molécula menor e aproximadamente de simetria esférica, como o metano, favorece a formação da Estrutura I, enquanto que moléculas maiores e acêntricas favorecem a formação da Estrutura II (BAPTISTA, 2006). Já a Estrutura H, recentemente descoberta, está associada a moléculas de hidrocarbonetos de tamanho pequeno (como metano) em conjunto com moléculas grandes e acêntricas (típicas de um condensado ou uma fração leve de petróleo) (SLOAN e KOH, 2008).

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

A Figura 7 ilustra um mapa termodinâmico típico da fronteira de formação de hidratos de CH_4 no Plano $P\,X\,T$.

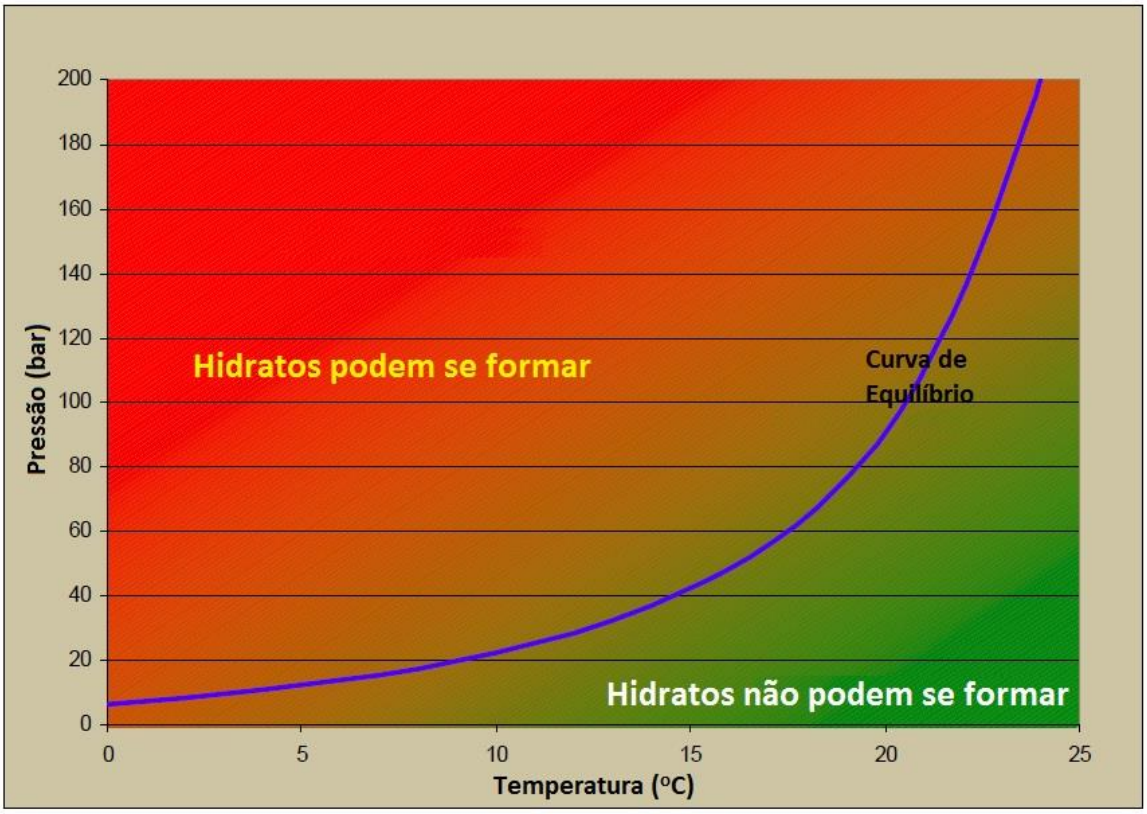

Figura 7 – Curva típica de equilíbrio de formação de hidratos de CH4.

Fonte: Adaptado de StatoilHydro (2008)

Caso hidratos sejam formados, deve haver remediação adequada. Dentre as principais técnicas de remediação pode-se incluir: despressurização controlada, aquecimento controlado da linha e injeção de inibidores. Primeiramente, deve-se descobrir a posição precisa em que o hidrato se formou, o que pode ser conseguido ao pressurizar-se uma extremidade da linha com um volume conhecido e medir o aumento de pressão.

Na técnica de despressurização, ao se despressurizar apenas um lado do plugue de hidrato, em um certo momento o plugue irá se desprender da parede e, caso haja um grande diferencial de pressão, este será projetado em alta velocidade, gerando riscos e danos, tais como a ruptura dos dutos. A despressurização em ambos os lados é difícil de ser implementada e, dependendo da localização do hidrato formado, pode não ser possível.

O aquecimento também pode ser tão perigoso quanto à despressurização, pois sob o calor, o hidrato libera grande quantidade de gás e, se o gás for liberado no centro

do plugue e o restante do plugue não for poroso em ambos os lados, o gás liberado pode causar excesso de pressão e romper a tubulação.

Já no caso da injeção de um inibidor, há uma pequena área efetiva de contato entre o inibidor e o plugue, além de que, com o tempo, o inibidor vai sendo diluído na água dissociada, perdendo sua força de atuação. Portanto, deve-se remover o inibidor diluído durante o processo. (GATE, 2012; STATOIL, 2012). Ou seja, uma vez que os hidratos são formados, sua remediação é dispendiosa e arriscada, podendo significar paradas na produção, o que gera prejuízos, além de representar perigos à segurança e integridade dos dutos.

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

As condições de exploração *sub-sea* em águas ultraprofundas, tais como temperaturas baixas (de 0ºC a 4ºC) e alta pressão de *well-heads* e *flowlines* são propícias à formação de hidratos. Para evitar esta formação indesejável em linhas de fluxo e gasodutos dos sistemas de E&P, a injeção de inibidores é amplamente empregada. Os principais inibidores de hidratos utilizados em processos *offshore* podem ser classificados em: Inibidores Termodinâmicos; Inibidores Cinéticos e Inibidores Anti-aglomerantes (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

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

II.2 – Inibição de Hidratos

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

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

De forma geral, os Inibidores Termodinâmicos têm sido tradicionalmente utilizados, mas ainda apresentam alguns aspectos negativos, como alto OPEX, demanda crescente de volume do produto químico, alto CAPEX, preocupações ambientais e toxicidade. Nesse sentido, os inibidores de baixa dosagem têm recebido uma considerável atenção, na medida em que apresentam vantagens de volume mínimo e restrições de espaço, o que é um fator consideravelmente importante em ambiente *offshore* (KANU et al., 2014). No entanto, ainda apresentam algumas limitações em seu uso, como será melhor detalhado nas Seções II.2.2 e II.2.3.

A ação de cada um dos inibidores mencionados acima foi descrita de forma resumida e pode ser observada na Figura 8 (FROSTMAN, 2000).

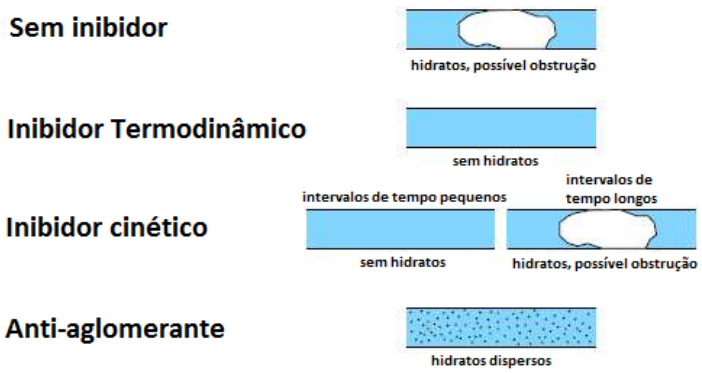

Figura 8 – Diferentes ações de inibidores de hidratos.

Fonte: Adaptado de Frostman (2000).

II.2.1 – Inibidores Termodinâmicos

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

Os Inibidores Termodinâmicos são normalmente líquidos pouco voláteis que estabelecem interações atrativas com a água em fase líquida, reduzindo o Potencial Químico da mesma nesta fase. Tendo em vista o VLE (Equilíbrio Líquido-Vapor), isto implica também na redução do Potencial Químico da água em fase vapor. Seu potencial químico é reduzido devido à diluição e principalmente devido à atração entre o MEG e a água. Consequentemente, desloca-se a fronteira de Equilíbrio SVE (Equilíbrio Sólido-Vapor) do Hidrato para a Esquerda na Eq. (II.1). Em resumo, com a adição de Inibidor Termodinâmico o Potencial Químico da H_2O é reduzido, estabilizando-a na fase líquida e deslocando a fronteira de formação de hidratos para menores temperaturas e maiores pressões (CHANDRAGUPTHAN, 2011). A Figura 9 retrata o deslocamento da fronteira de formação de hidratos pela adição de MEG à fase de água líquida. Este deslocamento ocorre para a esquerda, podendo-se notar que a curva de formação de hidratos pode ser deslocada até mesmo para temperaturas negativas em Celsius.

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

$$H_2O + \text{Gás} \Leftrightarrow \text{Hidrato} \qquad \text{(II.1)}$$

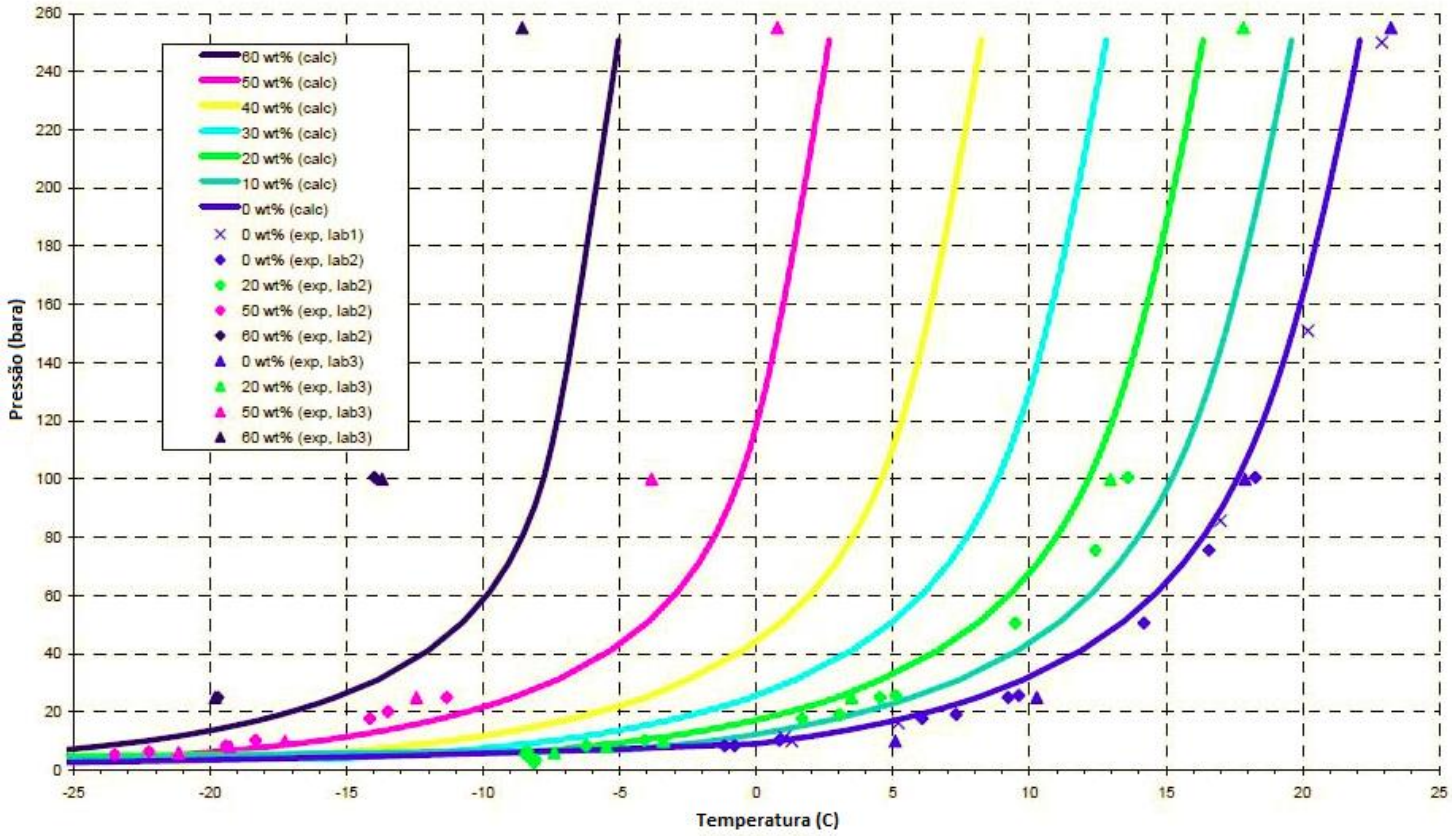

Figura 9 – Exemplo de ação de inibidor termodinâmico MEG sobre água líquida em presença de CH_4. Dados em %w/w de MEG na solução. Fonte: Gupta (2012)

Atuando neste mecanismo de inibição da formação de hidratos estão os álcoois, glicóis e alguns eletrólitos, como NaCl e KCl, sob a forma de soluções concentradas.

Dentre os álcoois, atualmente, o metanol e o etanol têm sido utilizados. Dentre os glicóis, monoetileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol e propileno glicol têm sido os mais amplamente empregados (DEMIRBAS, 2010; RIAZ et al., 2011).

Para o controle da formação de hidratos, os inibidores termodinâmicos são injetados nas linhas de processamento (linhas submarinas, *pipelines*, cabeça de poço, etc.), quebrando as ligações de pontes de hidrogênio nos hidratos (isto é, fundindo-os) e estabelecendo competição pelas moléculas de água (CHANDRAGUPTHAN, 2011). Esta operação deve ser bem controlada e monitorada, pois o próprio inibidor poderá promover a formação de incrustações, no caso de inibidores do tipo eletrólitos (NaCl, por exemplo), que poderão precipitar sais sólidos indesejáveis.

Dentre as vantagens de inibidores termodinâmicos, podemos citar sua grande eficiência, histórico e experiência comprovadas. Já em relação às desvantagens, podemos

citar as suas concentrações necessárias serem relativamente altas em comparação com outros tipos de inibidores e as perdas por volatilidade e por solubilização na fase de condensados de gás natural (no caso de álcoois como o metanol e etanol) (CHANDRAGUPTHAN, 2011).

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

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

II.2.1.1 – MEG vs. Metanol

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

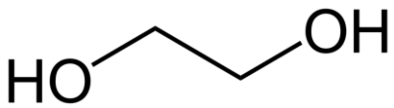

Figura 10 – Estrutura do MEG

Tabela 1 – Propriedades físicas do MEG

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

Fonte: Yue et al. (2012)

Assim como o MEG, o metanol e o etanol contêm grupos hidroxila que podem criar pontes de hidrogênio com as moléculas de água. A inibição de hidratos é tão maior quanto menor é a cadeia parafínica do álcool; isto é, a inibição pelo metanol é mais intensa do que a inibição por etanol que, por sua vez, é superior à inibição por iso-propanol, por exemplo.

As unidades de processamento de gás natural que são baseadas em gás natural liquefeito (LNG), onde há o processamento criogênico do gás explorado, não podem conter nenhuma quantidade de metanol, pois este possui ponto de congelamento (≈-85ºC) muito acima da temperatura habitual de plantas de LNG (≈-160ºC). Assim, o uso do metanol é completamente evitado nestes casos, ou um sistema de pré-tratamento para remoção do metanol do gás é necessário. Além disso, alguns inibidores de corrosão são baseados em álcoois e o metanol adicionado pode dissolvê-los, fazendo com que alguns problemas inesperados de corrosão apareçam.

Por fim, o metanol é um contaminante indesejável em produtos hidrocarbonetos de venda, especialmente gases e líquidos que são destinados a processamentos de alto valor (por exemplo, produção de LNG, e de petroquímicos como etileno, propileno, butadieno, etc.). A título de informação, a quantidade permitida de metanol em nafta e condensados leves adquiridos por manufatureiros petroquímicos é tipicamente de 50 ppm ou menos. Uma quantidade acima desta pode desvalorizar o produto e esta

situação pode ser evitada substituindo-se o metanol por MEG, devido à sua solubilidade muito menor em produtos hidrocarbonetos de venda (NAZZER e KEOGH, 2006).

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

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

- **Custo do produto químico**

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

- **Propriedades Físicas**

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

- **Segurança**

O metanol apresenta maiores riscos SMS no manuseio e armazenamento comparativamente ao MEG. Por exemplo, *Flash Points* do metanol e do MEG são 52 e 232ºF respectivamente.

- **Inibição da corrosão nas linhas de fluxo**

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

- **Perdas por solubilidade**

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

- **Inibição de parafinas**

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

- **Problemas Ambientais**

Tanto o MEG quanto o metanol contribuem para a toxicidade do descarte de água produzida a bordo.

- **Problemas *downstream***

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

Tabela 2 – Comparação de características do MEG e Metanol

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

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

II.2.2 – Inibidores Cinéticos

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

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

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

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

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

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

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

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

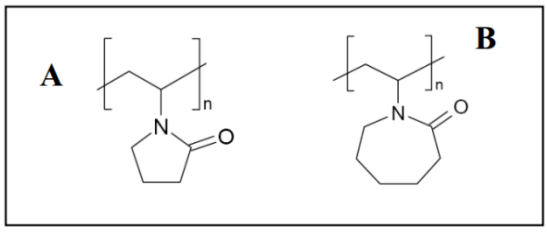

Figura 11 – Inibidores cinéticos mais utilizados: (A) poli (N-vinilpirrolidona) e (B) poli (N-vinilcaprolactana).

Além destes, o copolímero formado pela combinação destas duas estruturas também é comumente utilizado, ilustrado na Figura 12 (PAEZ et al., 2001).

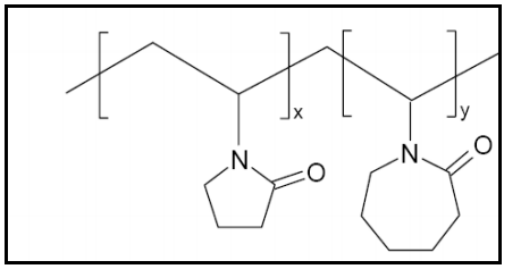

Figura 12 – Estrutura do copolímero de poli (N-vinilpirrolidona-co-N-vinilcaprolactana)

Além disso, Jakyung et al. (2014) realizaram um estudo que indica uma relação de sinergia entre a poli (N-vinilcaprolactana) e o MEG. Desta forma, a concentração de MEG poderia ser reduzida substancialmente ao utilizá-lo em combinação com a poli(N-vinilcaprolactana), sugerindo, assim, uma estratégia alternativa para a inibição da formação de hidratos.

II.2.3 – Inibidores Anti-aglomerantes

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

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

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

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

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

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

Exemplos de inibidores deste tipo estão mostrados nas Figuras 13 e 14 (PAEZ et al., 2001):

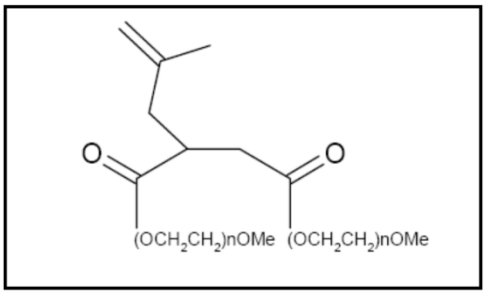

Figura 13 – Polímeros de isobutileno succinato diéster de monometilpolietileno glicol

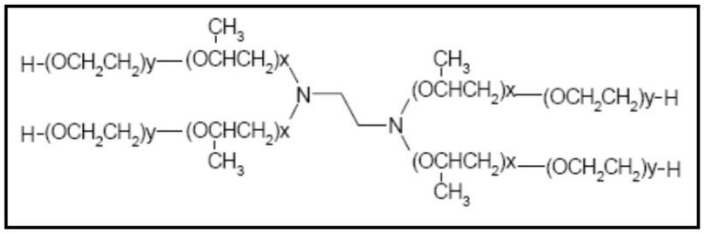

Figura 14 – Copolímero de Etileno diamina dibloco de PO-EO

II.3 – Tecnologias de Recuperação de MEG

MEG deve ser injetado em certos pontos do sistema de produção de gás natural de modo a inibir a formação de hidratos. Os pontos mais apropriados para injeção dos inibidores são as "cabeças" de poços de produção (*well-heads*) a montante do "*choke*" de produção, linhas de transporte *subsea* e correntes que serão submetidas à refrigeração.

Após a injeção, o inibidor MEG circula pelo sistema de produção e vem surgir como MEG Rico (i.e. solução de MEG rica em água e possivelmente sais dissolvidos) na plataforma de produção. Neste ponto, após separação do gás natural e da fase de condensado, é necessário o tratamento da corrente de MEG Rico de modo a realizar a recuperação e regeneração do MEG para posterior reutilização, ocorrendo também o descarte da água e sais. Este processo gera a corrente de MEG Pobre (solução de MEG pobre em água e sais) e fechando, assim, o ciclo de operação do MEG. Basicamente, a planta de recuperação de MEG consiste em:

- Pré-tratamento, onde após separação das outras fases (por exemplo, em um *Slug-Catcher),* a corrente de MEG Rico é pré-aquecida e despressurizada para remoção de hidrocarbonetos;
- Regeneração de MEG, onde MEG Rico é transformado em MEG Pobre, havendo descarte de água e sais;
- Estocagem de MEG Pobre;
- Estação de bombas para envio de MEG Pobre à reinjeção.

Um exemplo ilustrativo de sistema fechado de injeção, pré-tratamento, regeneração, estocagem e bombeio de MEG Pobre é mostrado na Figura 15.

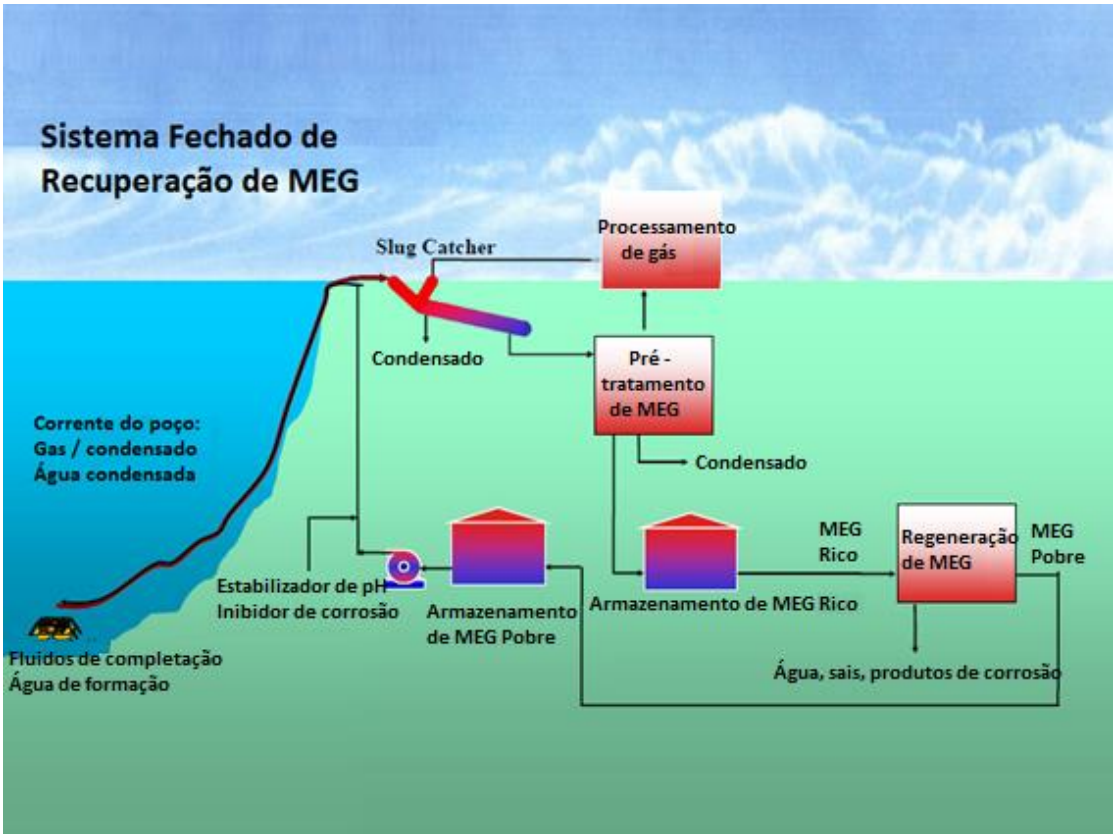

Figura 15 – Sistema Fechado de Injeção e Recuperação de MEG típico.

Fonte: Adaptado de Seereeram (2009).

A tecnologia utilizada na planta de regeneração de MEG (MRU – *MEG Recovery Unit)* pode ser classificada como:

- Regeneração Convencional: Apenas a água é removida, permanecendo em solução os sais e os compostos não voláteis, o que resulta no acúmulo destes no *loop* de MEG.

- Processo *Full-Stream* (ou Recuperação total): Todo o MEG rico é evaporado a baixa pressão (0,1-0,25 bar), seguido de destilação para obtenção do MEG Pobre nas especificações requeridas no processo. Os sais e os compostos não voláteis permanecem no evaporador e podem ser removidos por centrifugação e/ou sedimentação.

- Processo *Slip-Stream*: Combina a Regeneração Convencional com remoção parcial de sais (evaporação a vácuo ou troca iônica). A fração de remoção de sais é determinada pela concentração de sais permitida na corrente final MEG Pobre.

Na seleção da tecnologia de regeneração de MEG devem ser avaliadas:

- A quantidade máxima de sal permitida na corrente MEG Pobre;
- O consumo/perda de MEG por kg de MEG Pobre regenerado;
- Consumo de energia envolvido por kg de MEG Pobre regenerado;
- Potencial de corrosão associado;
- A precipitação e acúmulo de *scales* (precipitação de sulfatos e carbonatos associados a cátions divalentes como Ca^{+2}, Fe^{+2}; (BRUSTAD et al., 2005))
- Taxa e análise da água de formação dos poços entrando no circuito de MEG.

Mais detalhadamente, LATTA et. al (2013) consideram que os aspectos fundamentais para implementar com sucesso um sistema de regeneração de MEG em uma plataforma *offshore* incluem:

- Identificação de todos os produtos químicos que possam ser introduzidos no sistema e sólidos que possam existir (tanto dissolvidos como suspensos); daí surge a necessidade de se estabelecer um programa de corrosão antes de se realizar uma análise de precipitação;
- Total entendimento de tendências de precipitação nos circuitos de MEG Rico/MEG Pobre, que deve ser proveniente de testes e simulações detalhadas; os estudos de precipitação devem ser um fator chave para se otimizar o custo/espaço/peso do sistema de recuperação de MEG;
- Consideração dos itens acima durante todo o perfil de produção e vida do campo/projeto.

Por fim, é importante iniciar o estudo de projeto da planta MRU tão cedo quanto possível por meio de dados de garantia de escoamento do campo para os poços de gás em conjunto com todos os outros dados de operação das linhas de transmissão. O objetivo é iniciar o entendimento, através de testes e simulação, das espécies químicas nos circuitos de MEG Pobre e Rico e, desta forma, utilizar tais dados para otimizar a

planta MRU. Portanto, a não consideração destes aspectos na etapa de concepção inicial da plataforma normalmente resulta em unidades de recuperação de MEG não otimizadas que não são confiáveis e que são difíceis de operar (LATTA et. al, 2013).

II.3.1 – Processo Tradicional

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

O Processo Tradicional é um processo simples, como pode ser observado na Figura 16, que ilustra o fluxograma da *Kollsnes*.

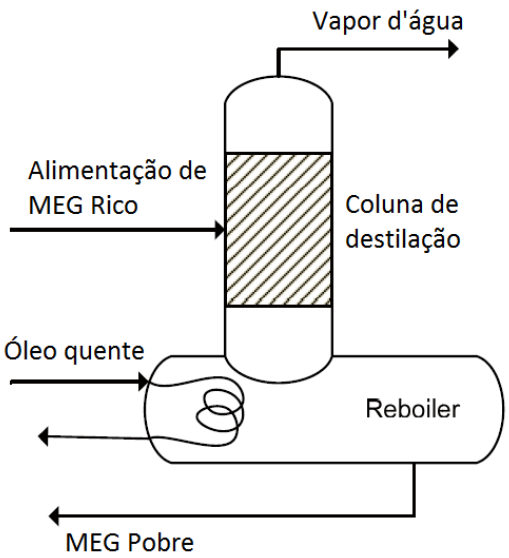

Figura 16 – Fluxograma do Processo Tradicional de Recuperação de MEG.

Fonte: Adaptado de Sandengen (2012)

Um dos principais problemas associados ao Processo Tradicional é a formação de incrustações. A incrustação tem início nas superfícies aquecidas e no ponto de injeção de MEG. Isto causa problemas operacionais e necessidade de limpeza do sistema, o que resulta em paradas frequentes (AKER SOLUTIONS, 2010). A Figura 17 ilustra uma

situação em que ocorrem incrustações em um trocador de calor do Processo Tradicional devido ao acúmulo de sais no MEG Rico.

Figura 17 – Ilustração de deposição de sais e resíduos em um trocador de calor, devido ao seu acúmulo no MEG Rico

Os principais equipamentos do sistema convencional de regeneração de MEG são um refervedor, trocadores de calor e a coluna de destilação atmosférica (ADC – *Atmospheric Distillation Column*) que separa água no topo. Como este sistema não remove os sais, o seu uso em plataformas é limitado, pois não atende a uma produção contínua de água de formação oriunda de um poço de produção.

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

A Shell, no campo de Mensa, selecionou o MEG para o controle da formação de hidrato e desidratação. Muitos problemas ocorreram na planta de regeneração como incrustação, precipitação e entupimento. Uma produção inesperada de condensado

resultou na formação de uma emulsão com MEG. Os problemas se propagaram até as linhas de injeção de MEG causando o entupimento (formação de *plugs*) nas linhas submarinas.

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

Diante de todos esses fatos, percebe-se que o Processo Tradicional não é capaz de garantir boas condições operacionais frente ao uso continuado, não sendo uma boa opção a médio e longo prazo.

II.3.2 – Processo *Full-Stream* (Recuperação Total)

De forma geral, Processo *Full-Stream* é descrito pelo diagrama de blocos mostrado na Figura 18.

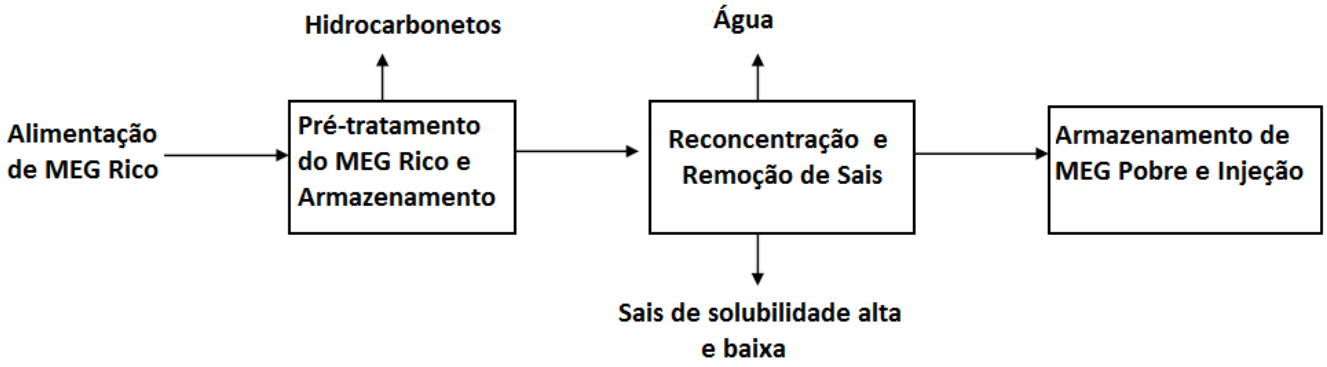

Figura 18 – Diagrama de blocos do Processo *Full-Stream*.

Fonte: Adaptado de Aker Solutions (2009)

Este processo executa primeiro a pré-evaporação atmosférica de água do MEG Rico na coluna ADC como no Processo Tradicional. Em seguida ocorre a evaporação total do pré-concentrado em vaso de flash operando a vácuo (pressões reduzidas) ou *Flash-Evaporator* (FLS). No *Flash-Evaporator* MEG e água instantaneamente vaporizam a vácuo por contato direto com licor-mãe concentrado aquecido e reciclado. Todo o líquido alimentado no *Flash-Evaporator*, excluindo os sólidos dissolvidos e suspensos, é vaporizado e flui em direção a uma coluna de destilação a vácuo (VDC – *Vacuum Distillation Column*) para ser separado em água limpa e MEG Pobre reconcentrado e limpo (NAZZER e KEOGH, 2006).

O *Flash-Evaporator* (FLS) opera a vácuo para garantir menores temperaturas de operação, evitando assim a degradação térmica do MEG. Os sais cristalizam na fase líquida e podem ser separados por centrífugas, por exemplo. O FLS conta com um trocador de calor espiral (SHE – *Spiral Heat Exchanger*) para aquecer o reciclo de licor mãe no retorno ao FLS. O vapor MEG-água gerado no *Flash-Evaporator* segue para coluna de destilação a vácuo (VDC). A VDC produz água pura no topo e MEG Pobre no fundo na especificação necessária para a reinjeção.

O fluxograma da Figura 19 ilustra a parte principal do Processo *Full-Stream* (de recuperação total) utilizado na planta de Snohvit. A parte inicial do processo *Full-Stream* é a pré-remoção de água na coluna de destilação atmosférica ADC (não mostrada).

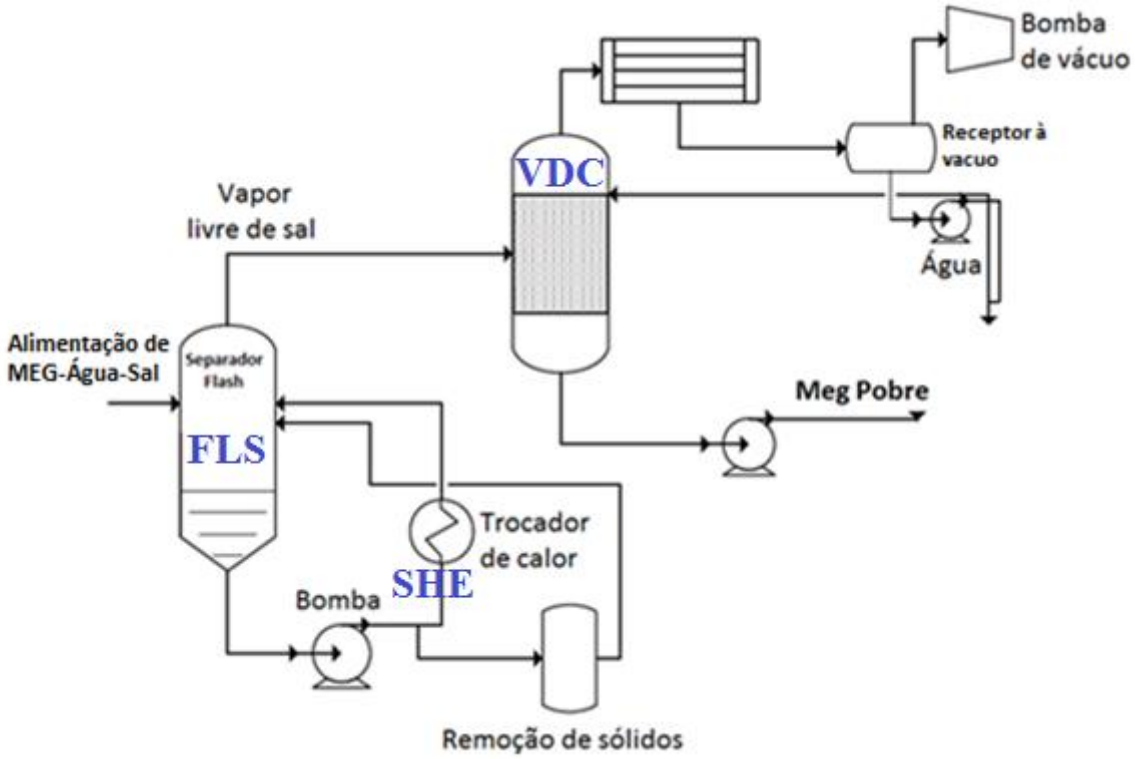

Figura 19 – Parte Principal do Fluxograma do Processo *Full-Stream* de Recuperação de MEG. Fonte: Adaptado de StatoilHydro (2008)

Primeiramente, a solução de glicol é parcialmente desidratada na coluna de destilação atmosférica (ADC) não mostrada na Figura 19. O glicol pré-concentrado, recolhido no nível do refervedor da ADC, é colocado sob vácuo para vaporizar no FLS e precipitar os sais. No conceito *Full-Stream* todo o MEG Rico entra no processamento de recuperação, sendo evaporado por ebulição a vácuo com remoção de todos os sais. Como já mencionado, o vapor MEG-água é levado à retificação a vácuo na VDC, onde água é separada no topo.

É importante ressaltar que o aquecedor SHE do reciclo de licor mãe ao FLS é um item crítico. O SHE deve ser projetado para confiavelmente aquecer uma alta taxa de escoamento de líquido salino concentrado em MEG sem o risco de incrustações e entupimentos, sem permitir que materiais particulados suspensos sedimentem, e sem expor o líquido reciclado a altas temperaturas que possam promover degradação térmica (NAZZER e KEOGH, 2006). O trocador SHE – *spiral heat exchanger* – contacta o

licor mãe com fluido térmico em espiral e em contra-corrente. O fluido quente neste caso pode ser óleo térmico quente. A alta velocidade proporcionada pelo SHE maximiza o fluxo de calor e mantém as partículas de sal se movendo de modo que elas não sedimentam e não causam pontos quentes ou entupimento. Além disso, tais velocidades também garantem que o líquido de reciclo esteja em contato com o metal quente por apenas alguns segundos e, por esta razão, é seguro utilizar óleo térmico quente acima de 280ºC como meio de aquecimento sem risco adicional de degradação do MEG (NAZZER e KEOGH, 2006).

Também seria possível a utilização de trocador de calor casco e tubo neste serviço. Porém o trocador seria muito maior que o SHE e haveria risco maior de entupimento, pois mesmo se a velocidade média for alta o suficiente, seria difícil garantir uma velocidade uniformemente alta através de todos os tubos e canais. Outra configuração que se poderia usar seria baseada em trocadores multi-passo, mas isto mudaria o regime de transferência de calor de contra-corrente para fluxo paralelo, necessitando assim de uma maior área de transferência de calor (NAZZER e KEOGH, 2006). A Figura 20 ilustra um exemplo de trocador de calor do tipo SHE.

Figura 20 – Exemplo de Trocador de Calor do tipo SHE.

Fonte: Nazzer e Keogh (2006).

O Processo *Full-Stream* é adequado para a produção com alta carga de sólidos, ou em casos em que grande quantidade de água de formação é esperada no início da exploração do campo. Todavia, o processo possui limitação no que diz respeito às

capacidades. Isto implica em trens de recuperação de MEG em paralelo para a manipulação de grandes volumes. Além disso, o processo também é altamente exigente em energia, já que todo o MEG e a água precisam ser evaporados (AKER PROCESS SYSTEMS AS., 2010).

A pressão de operação geralmente é definida e mantida a um valor fixo, de modo a manter as temperaturas de processo baixas o suficiente para evitar a degradação térmica do MEG. Já a temperatura de operação no FLS pode flutuar livremente dentro de certa faixa definida pela pressão de operação e pela concentração do MEG na alimentação. Devido à estabilidade inerente do processo, não há necessidade de ação por parte dos operadores para controlar o sistema quando o conteúdo de MEG na alimentação varia dentro da faixa permitida (NAZZER e KEOGH, 2006). A Figura 21 ilustra um exemplo de faixas operacionais para estes parâmetros.

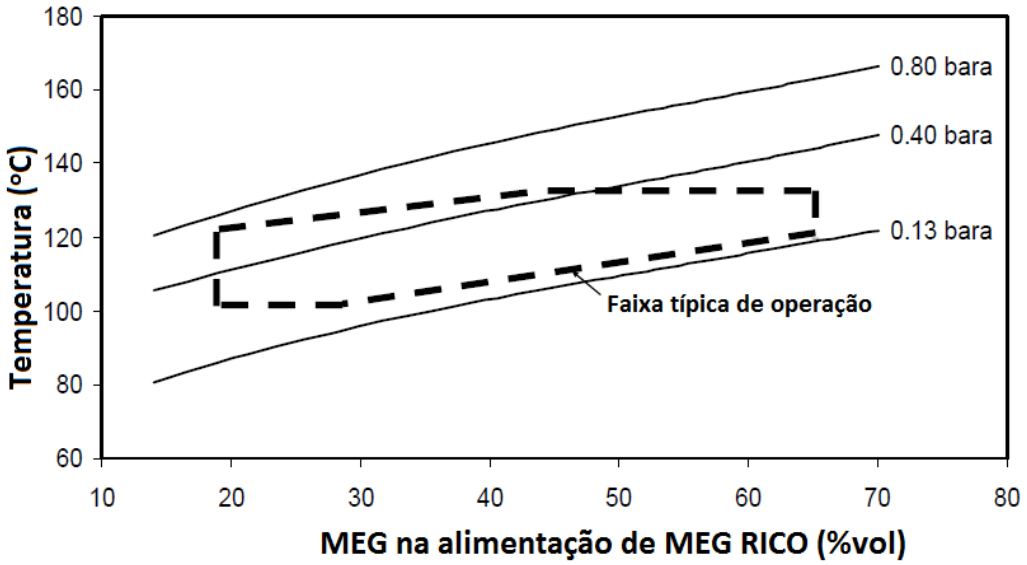

Figura 21 – Faixa típica para pressões e temperaturas de operação *Full-Stream*.

Fonte: Adaptado de Nazzer e Keogh (2006).

A empresa Aker Solutions desenvolveu uma planta modular de recuperação total de MEG através da sua divisão Kvaerner Process Systems (KPS). Este conceito modular de planta *Full-Stream* encontra-se em operação nos seguintes campos (SØRLI, 2010):

- Åsgard B, Noruega, Statoil, início da operação: 2000
- Shah Deniz, Azerbaijão, BP, início da operação: 2006
- Ormen Lange, Noruega, Shell, início da operação: 2007

- Britannia Satellites, Reino Unido, ConocoPhillips, início da operação: 2008
- KG-D6, Índia, Reliance, início da operação: 2009
- Cidade de Santos FPSO, Brasil, MODEC/Petrobras, início da operação: 2010
- Pluto, Austrália, Woodside, início da operação: 2010
- Troll/Kollsnes, Noruega, Statoil (apenas regeneração)
- Gorgon/Jansz, Austrália, Chevron, início da operação: 2013
- Tamar, Noble Energy, início da construção: 2010/2011

II.3.3 – Processo *Slip-Stream*

Este processo é ilustrado de maneira geral no diagrama de blocos da Figura 22.

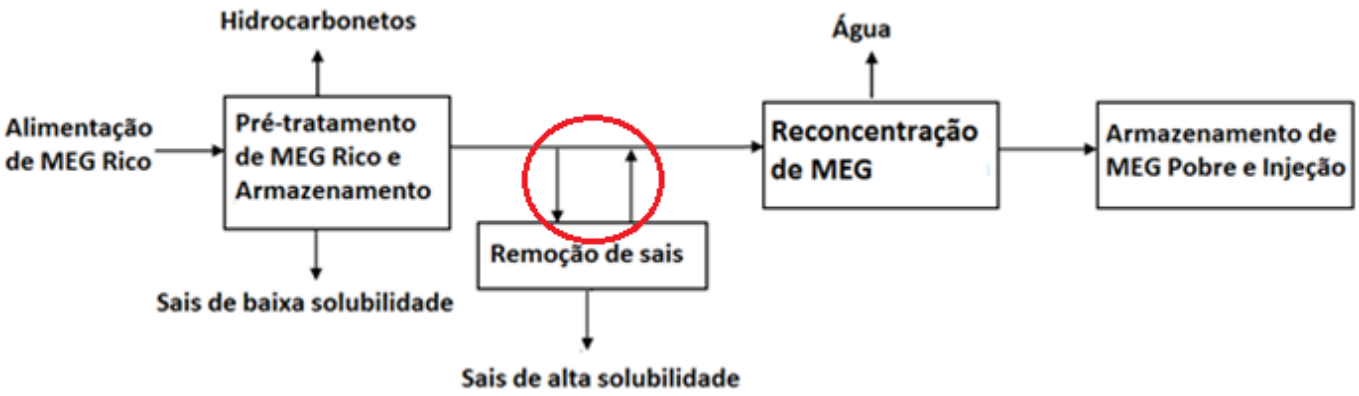

Figura 22 – Diagrama de blocos do Processo *Slip-Stream*.

Fonte: Adaptado de Aker Solutions (2009)

O Processo *Slip-Stream* combina o sistema convencional com uma unidade de remoção de sais a vácuo. A principal vantagem deste sistema é o reuso dos inibidores e agentes estabilizadores de pH que, no sistema *Full-Stream*, são removidos juntamente com os sais no *Flash-Evaporator* (FLS). Outra vantagem é a redução em termos energéticos quando comparado com o sistema *Full-Stream*, o que acarreta em menor investimento (CAPEX) e menor custo operacional (OPEX).

O arranjo *Slip-Stream* é indicado para taxas de água de formação baixas a intermediárias. A principal desvantagem do sistema *Slip-Stream* é o acúmulo de partículas sólidas e sais. Como estas partículas são geradoras de corrosão, sais precipitados da água de formação e fluido de completação, ao longo do tempo, podem causar danos nos equipamentos e tubulações. A concentração total de sais no MEG Pobre deve, portanto, ser mantida abaixo de um limite máximo para que não ocorra precipitação e seja aceitável para o processamento *sub-sea* (AKER PROCESS SYSTEMS AS., 2010). A presença de carbonatos e sulfatos tem sido um problema, pois diminui a eficiência da recuperação do MEG (aumento de densidade, viscosidade e ponto de ebulição). A planta MRU de Ormen-Lange (Norsk Hydro-Norway), que utiliza o arranjo *Slip-Stream*, foi projetada para que a precipitação do $CaCO_3$ e do $FeCO_3$ ocorra nos tanques de MEG rico a montante dos *reboilers*. O tempo de retenção é elevado nos tanques para que ocorra a precipitação e a temperatura em torno de 80°C aumenta a

velocidade de sedimentação. A lama formada é removida nas manutenções programadas e passa por posterior tratamento. A Figura 23 ilustra um exemplo de um sistema de recuperação de MEG utilizando o Processo *Slip-Stream*.

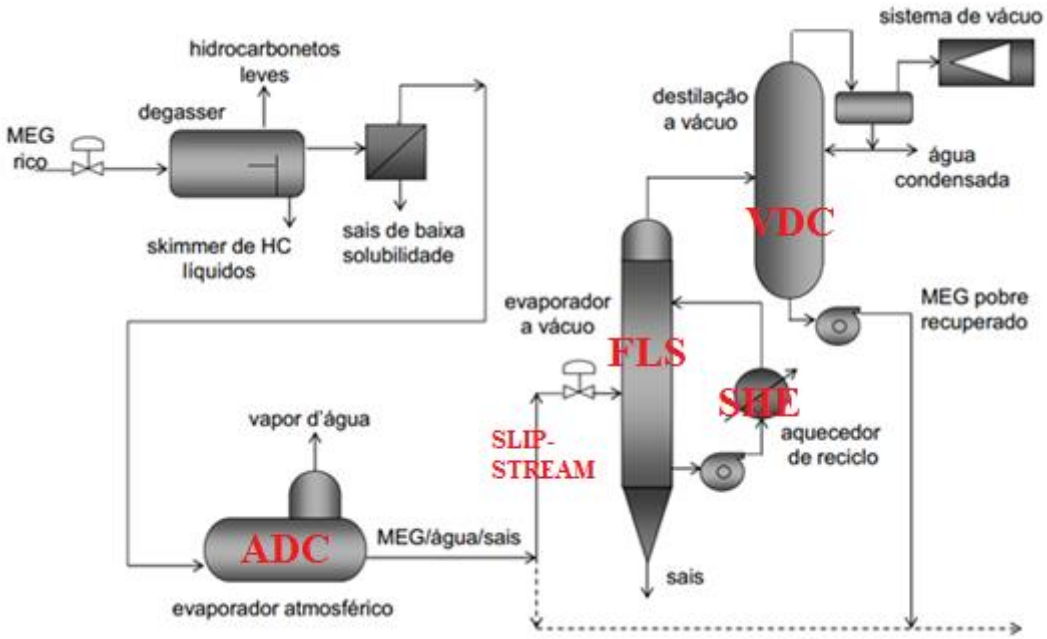

Figura 23 – Ilustração de Processo *Slip-Stream*.

Fonte: Adaptado de Petrobras (2007).

Como se pode observar, após um primeiro tratamento de remoção de água, apenas parte da corrente de MEG Rico é tratada (Fração *Slip*), enquanto que a outra permanece não tratada. A concentração total de sal no MEG Pobre do *loop* deve, portanto, estar abaixo de certo limite máximo de saturação e que seja aceitável para o processamento submarino. O Processo *Slip-Stream* é mais eficaz em termos de uso de energia, já que a corrente de MEG Rico é parcialmente tratada, requerendo menos energia para aquecer a corrente que é de fato vaporizada. Além disso, devido a um menor fluxo material que é tratado no *Flash-Evaporator* (FLS) e na coluna de destilação a vácuo (VDC), as dimensões destes equipamentos são menores, resultando em um menor CAPEX, e também em uma menor área ocupada/peso do módulo, fatores de extrema relevância em ambiente *offshore*.

II.4 – Situação Mundial

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

II.4.1 – Situação no Brasil

No Brasil, as reservas provadas totais de gás natural do país totalizam 459,4 bilhões de m^3 e estão localizadas majoritariamente no mar. Em relação à distribuição regional, os estados do Rio de Janeiro, do Espírito Santo e de São Paulo concentram 76,9% das reservas provadas (GALOPPI et al., 2013). Assim como as reservas, a produção de gás natural também é concentrada no mar. A Figura 24 ilustra os maiores campos de produção de gás no contexto brasileiro com a produção medida no mês de julho de 2014 (ANP, 2014).

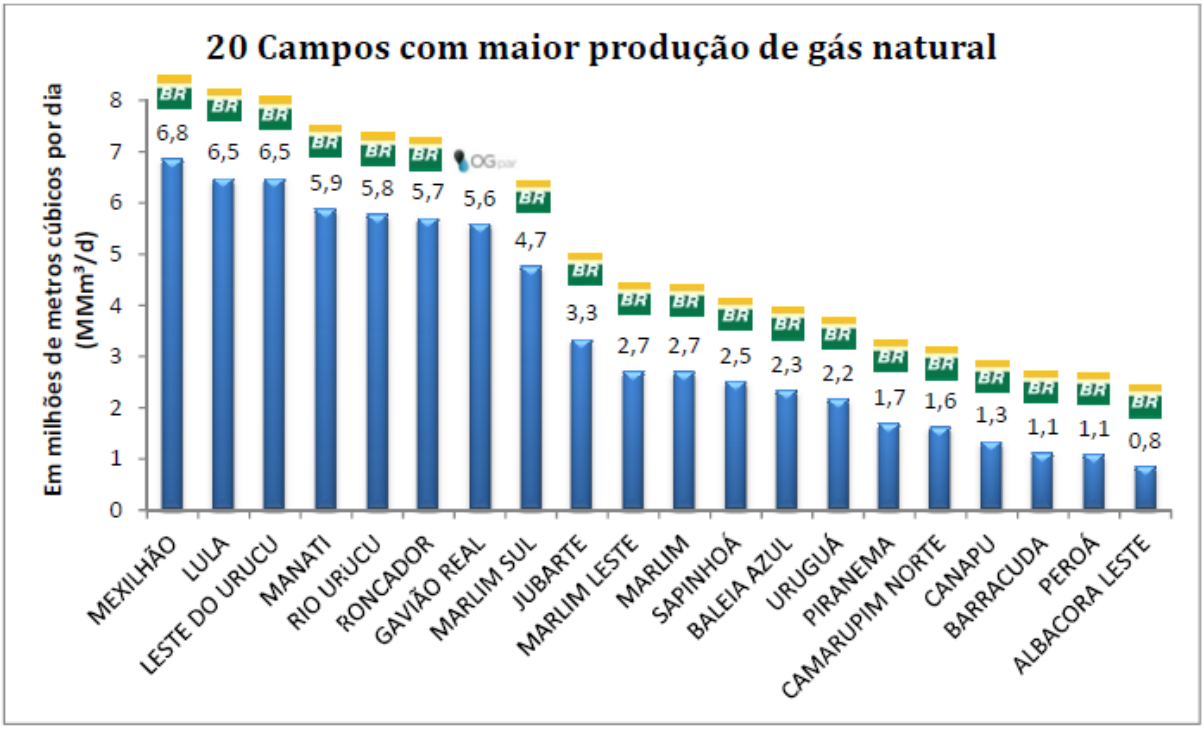

Figura 24: Maiores campos de produção de gás do Brasil.

Fonte: ANP, 2014.

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

Em julho de 2008, o Projeto Mexilhão entrou em fase final de montagem dos módulos de processamento de gás com a chegada do módulo de Recuperação de MEG, fornecido pela Cameron-Petreco Process Systems ao Estaleiro Mauá S.A., empresa contratada pela Petrobras para construção da plataforma de Mexilhão. A Figura 25 ilustra o módulo de recuperação de MEG utilizado na plataforma de FPSO Cidade de Santos.

Figura 25 – Módulo *offshore* de Recuperação de MEG fornecido pela empresa Aker Solutions em Cidade de Santos.

Fonte: Aker Solutions (2010)

II.4.2 – Situação nos EUA

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

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

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

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

II.4.3 – Situação na União Europeia

Na União Europeia, os poços de maior relevância são encontrados no Mar do Norte e, em especial, na Noruega. Os campos principais da Noruega serão descritos a seguir.

O campo de Ormen-Lange está localizado no mar da Noruega a aproximadamente 130 km de sua costa oeste. As reservas de gás natural cobrem uma área geográfica de cerca de 10 km por 40 km com profundidades de água que variam de 850 a 1.100 m. Além disso, o fundo do mar é muito irregular, com um solo variando de rocha dura para argila mole (BASHIR et al., 2010). A Figura 26 ilustra o campo de Ormen-Lange, onde é possível perceber as irregularidades de seu relevo.

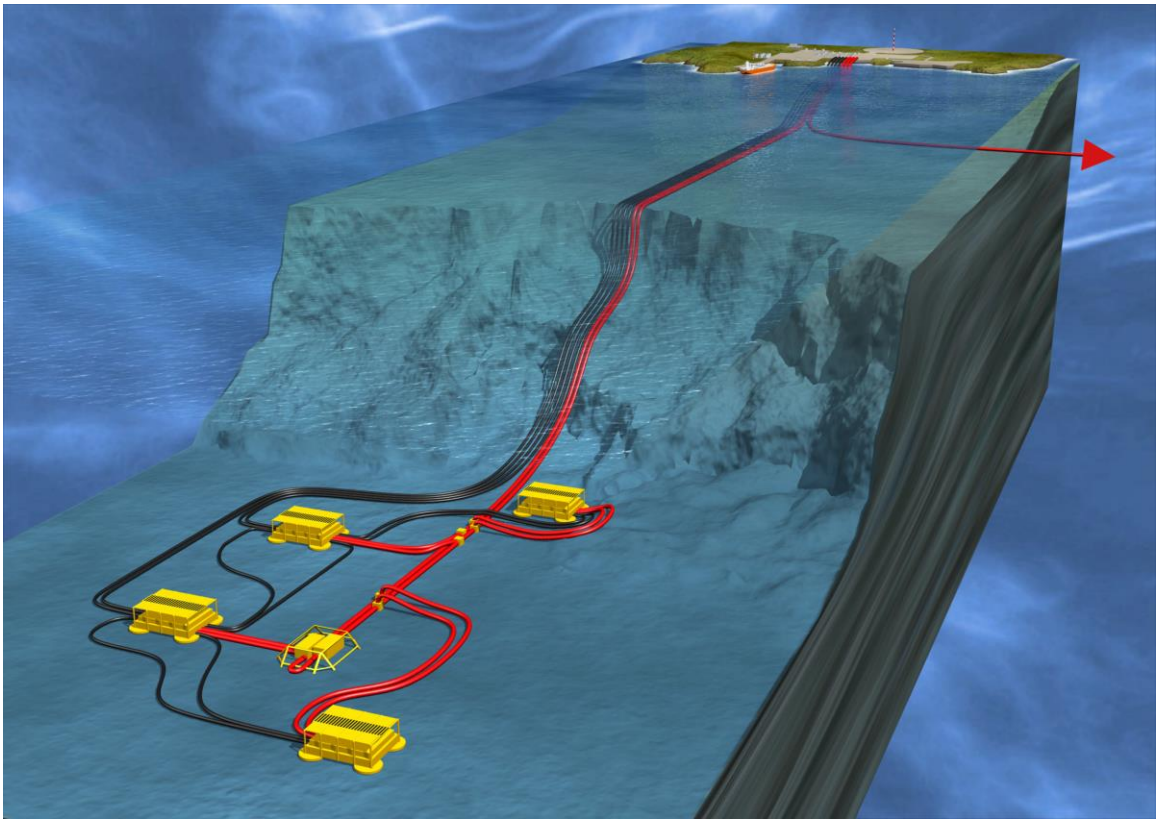

Figura 26 – Campo de Ormen-Lange.

Fonte: Gupta (2012)

Devido à baixa temperatura no fundo do Mar da Noruega (com temperaturas até mesmo abaixo de 0ºC), há um risco muito elevado de formação de gelo e hidratos nas tubulações. Assim, a estratégia global de prevenção de hidrato neste campo é o de

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

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

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

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

II.5 – Exergia

A Primeira Lei da Termodinâmica introduz o conceito de energia e estabelece o princípio de sua conservação, sendo utilizada para se analisar o consumo energético e suas transformações em um processo. Porém, ela não fornece informações relativas às diferentes formas de transferência ou armazenamento de energia. Já a Segunda Lei da Termodinâmica traz informações relativas à espontaneidade de processos, introduzindo o conceito de entropia, e assim estabelecendo, por exemplo, a quantidade máxima de trabalho possível de se obter de um sistema em uma dada transformação.

A exergia é um conceito baseado em ambas as 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica e pode ser definida como *a máxima quantidade de trabalho obtenível quando um sistema é levado de um estado inicial a um estado de equilíbrio final com o ambiente de referência a sua volta*. Nesse sentido, a exergia é uma propriedade que depende não só do estado do sistema, mas também do ambiente de referência.

O nome "exergia" tem origem das palavras gregas *ex* e *ergon*, que significam "para fora" e “força” ou "trabalho", ou seja, força para fora, ou força que pode ser extraída (NEVES, 2008). Este termo também é conhecido na literatura como energia disponível, *essergy*, energia utilizável, e disponibilidade de energia (DINCER e ROSEN, 2007).

A Análise Energética diz respeito ao método tradicional de se avaliar a forma que a energia é utilizada em uma operação envolvendo um processamento químico ou físico de materiais e uma transferência ou conversão de energia. Isto normalmente acarreta na realização de balanços de energia, que são baseados na 1ª Lei da Termodinâmica. No entanto, tal balanço de energia não fornece nenhuma informação a respeito da degradação da qualidade da energia e não quantifica a qualidade das várias correntes materiais e energéticas que fluem em um sistema.

A Análise Exergética supera esta limitação da 1ª Lei da Termodinâmica. Como já mencionado, o conceito de exergia é baseado em ambas as 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, enquanto que a analise energética é baseada na 1ª Lei apenas. Assim, a Análise Exergética pode revelar claramente os principais pontos onde há degradação de exergia em um processo. Desta forma, a Análise Exergética pode permitir melhor uso de energia, direcionando esforços para aprimorar uma operação ou tecnologia.

A destruição de exergia está diretamente ligada à geração de entropia. Exergia é destruída sempre que um processo irreversível ocorre. Quando se faz uso da Análise

Exergética em uma estação de alimentação, planta de processo químico, ou facilidade de refrigeração, por exemplo, as imperfeições termodinâmicas podem ser quantificadas como destruições de exergia, o que representa perdas na qualidade ou utilidade da energia (por exemplo, trabalho de eixo desperdiçado ou potencial de trabalho de eixo desperdiçado) (DINCER e ROSEN, 2007).

Assim como a energia, a exergia também pode ser transferida ou transportada através das fronteiras de um sistema e, para cada tipo de transporte ou transferência de energia, há um transporte ou transferência de exergia associado. Por exemplo, quando a energia é transferida na forma de trabalho de eixo, a exergia transferida associada é igual ao próprio trabalho de eixo (DINCER e ROSEN, 2007). O mesmo se aplica para outras formas de energia mecânica pura, como a eletricidade para o acionamento de compressores, bombas e *heaters*, por exemplo. A Tabela 3 resume a principais características da energia e exergia por meio de uma comparação entre elas.

Tabela 3– Comparação entre energia e exergia

ENERGIA	EXERGIA
➢ Dependente somente das propriedades de fluxo material ou energético e independe das propriedades do ambiente	➢ Dependente de ambas as propriedades de fluxo material ou energético e do ambiente
➢ Possui valores diferentes de zero quando em equilíbrio com o ambiente	➢ Valor igual a zero quando se encontra em completo equilíbrio com o ambiente
➢ Conservada para todos os processos, com base na 1ª Lei da Termodinâmica	➢ Conservada apenas para processos reversíveis e não conservada para processos reais (nos quais é completa ou parcialmente destruída devido às irreversibilidades)
➢ Não pode nem ser destruída nem produzida	➢ É sempre destruída (consumida) em um processo irreversível
➢ Medida apenas da quantidade	➢ Medida tanto da quantidade como da qualidade

Como já mencionado, a exergia depende não só das propriedades de fluxo material e energético, mas também das propriedades de um ambiente de referência. Tal ambiente deve ser conceitualmente grande o suficiente (infinito) de forma que suas propriedades intensivas não são afetadas por quaisquer interações com o sistema em questão, e modelado como um conjunto de substâncias que existam de forma natural, em concentrações específicas e em equilíbrio mútuo entre si, de forma que não haja a possibilidade de se desenvolver trabalho decorrente das diferentes substâncias nele presentes (MORAN e SHAPIRO, 2006). Ou seja, este ambiente – aqui definido como o Reservatório Ambiental de Referência, ou RAR – não possui forças motrizes em seu interior e inclui, a princípio, a atmosfera, recursos aquáticos e/ou solo rochoso em equilíbrio mútuo. Assim, a definição do RAR possui um papel fundamental para os resultados da Análise Exergética, já que a exergia é uma propriedade que depende fortemente das condições consideradas para o RAR.

Segundo ABDOLLAHI-DEMNEH et al. (2011), a totalização de exergia abrange principalmente 4 partes: exergias física, química, potencial e cinética. Assim, a taxa de exergia total de uma corrente de processo pode ser definida pela soma de seus constituintes, de acordo com a Eq. (II.2):

$$\dot{B}_{Tot} = \dot{B}_{Ph} + \dot{B}_{Ch} + \dot{B}_{K} + \dot{B}_{P} \qquad \text{(II.2)}$$

Normalmente as parcelas $\dot{B}_K$ e $\dot{B}_P$ são relativamente baixas em relação a $\dot{B}_{Ph}$ e $\dot{B}_{Ch}$ e, portanto, estes termos são desprezados e apenas são consideradas as exergias física e química.

A exergia física está relacionada ao equilíbrio termomecânico com o RAR, ou seja, quando uma corrente a T e P é levada às condições do ambiente T_0, P_0 mediante trocas térmicas com o RAR apenas, independente da composição.

Já a exergia química está relacionada ao trabalho realizável devido à diferença de potenciais químicos das espécies presentes no sistema em questão e o RAR. Assim, esta pode ser interpretada como a máxima quantidade de trabalho obtenível quando se leva uma corrente em equilíbrio termomecânico com o ambiente (T_0 e P_0) ao equilíbrio termodinâmico completo com o RAR mediante processos que envolvam transferência de calor e massa apenas com o RAR (ABDOLLAHI-DEMNEH et al., 2011).

O esquema ilustrado na Figura 27 representa a composição da exergia ao se desprezar os termos de exergias potencial e cinética.

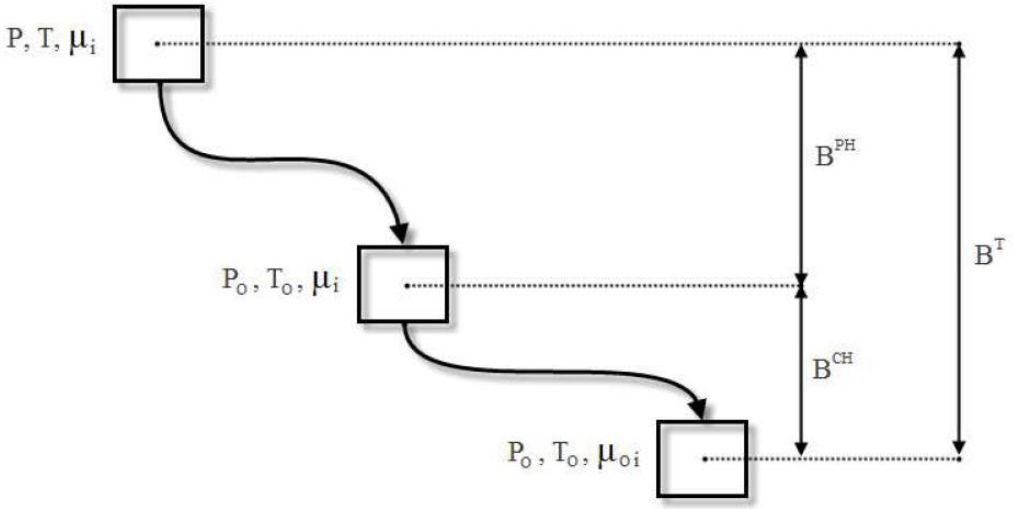

Figura 27: Esquematização da exergia física, química e total.

Fonte: OLIVEIRA JR., 2013

Tendo isto em vista, a Análise Exergética é uma técnica que se baseia no conceito de exergia e visa o uso mais eficaz dos recursos energéticos, podendo fornecer indicações únicas para os tipos, localidades e causas das perdas e, desta forma, auxilia na identificação de possíveis melhorias nos processos. De acordo com Tsataronis (1993), os principais pontos de aplicação que a Análise Exergética provê são:

- um parâmetro para se avaliar a magnitude da energia não aproveitada em relação à energia fornecida ou transformada em uma planta total ou em um componente analisado;
- um parâmetro de qualidade da energia, do ponto de vista termodinâmico; e
- uma variável que define racionalmente as eficiências para sistemas energéticos.

Como mencionado, a exergia não se conserva e, desta forma, a equação que representa o balanço de exergia em uma seção de um sistema enclausurado por um contorno fechado pode ser expressa por:

$$\dot{B}_{Entrada} + \dot{B}^{W}_{Entrada} = \dot{B}^{W}_{Saída} + \dot{B}_{Saída} + \dot{B}_{Destruída} \qquad \text{(II.3)}$$

É importante notar que deve se acrescentar o termo de destruição de exergia para que o balanço esteja correto. Além disso, é importante ter o conhecimento de parâmetros de desempenho para avaliar um processo, como a eficiência. A eficiência exergética, por ser baseada no conceito de exergia, consegue apurar, através da capacidade dos efluentes de um processo de realizar trabalho, o grau de destruição de exergia de um sistema, ou o grau de geração de exergia útil. Tal eficiência é útil para estabelecer uma diferença entre meios para utilização de recursos energéticos que são termodinamicamente eficazes e aqueles que são menos eficazes. Além disso, ela também pode servir como um instrumento para avaliar a eficácia de medidas de engenharia utilizadas para melhorar um processo ao comparar os valores de eficiências antes e após as modificações, tornando possível então o conhecimento do quão melhor o processo se tornou (MORAN e SHAPIRO, 2006).

Para analisar as eficiências de exergia, há diversas abordagens disponíveis, as quais podem ser adequadas para cada tipo de problema. Como exemplo, tal tipo pode ser um sistema cuja finalidade seja produzir trabalho. Neste caso, sua fórmula de eficiência exergética apropriada está de acordo com a Eq. (II.4):

$$\eta\% = \frac{\dot{W}}{-\Delta\dot{B}} * 100 \qquad \text{(II.4)}$$

Para o caso das plantas MRU em questão, como não há produção de trabalho, é interessante analisar o quanto de exergia é perdido ao final do processo, e os seus principais locais de degradação. Assim, a fórmula de eficiência apropriada para a análise dos processos MRU aqui descritos está representada na Eq. (II.5):

$$\eta\% = \frac{\dot{B}^{W}_{Saída} + \dot{B}_{Saída}}{\dot{B}_{Entrada} + \dot{B}^{W}_{Entrada}} * 100 \qquad \text{(II.5)}$$

Por fim, costuma-se representar graficamente as variações de exergia em um processo através do Diagrama de Sankey. O Diagrama de Sankey é um tipo específico de diagrama de fluxo, onde a largura das setas é proporcional à quantidade de fluxo em um

elemento específico do sistema (MA et al., 2012). Através da utilização deste tipo de diagrama, pode-se conhecer:

- as eficiências exergéticas de cada processo do sistema;
- as diferentes exergias de entrada e saída;
- a procedência dos fluxos exergéticos e seus destinos; e
- a quantidade de exergia destruída em cada ponto do processo.

A Figura 28 ilustra um Diagrama de Sankey exemplar para a Análise Exergética de um processo de produção de formaldeído.

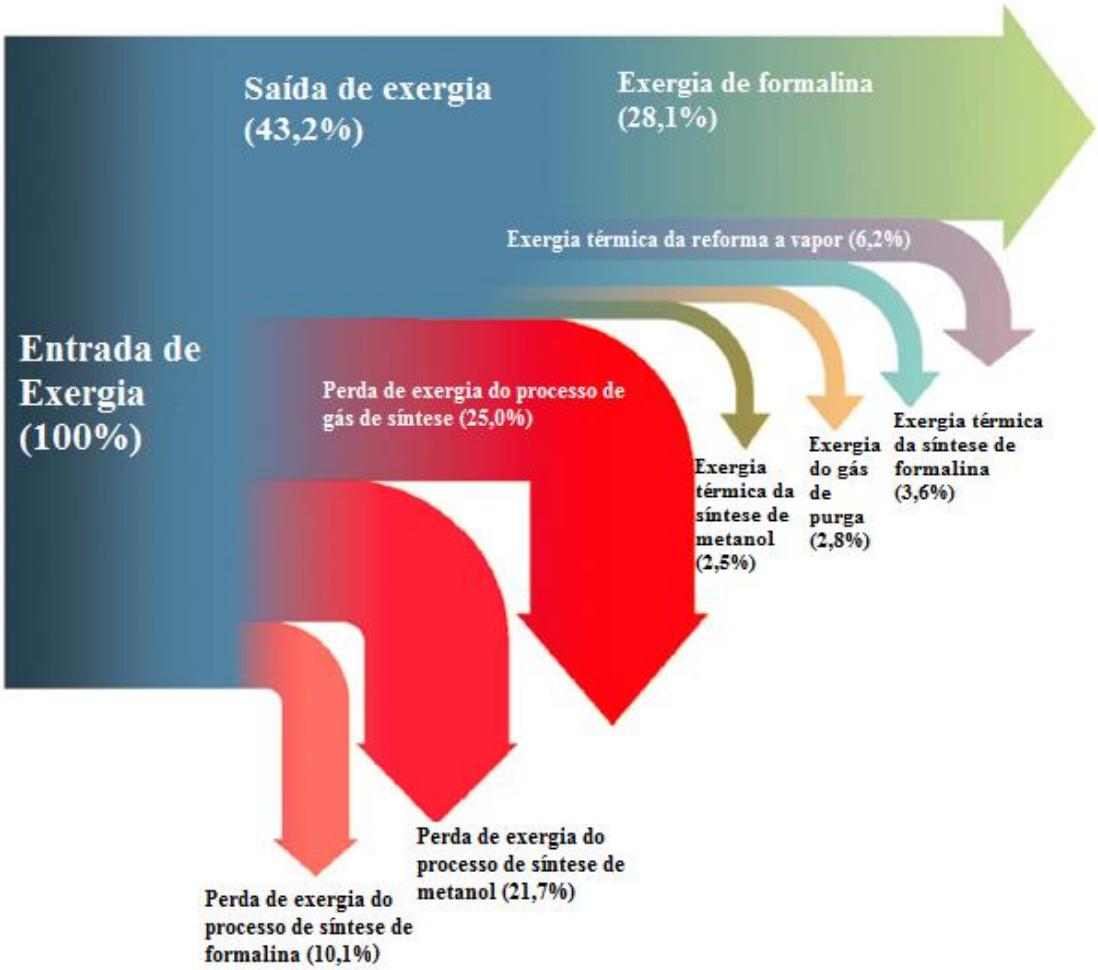

Figura 28: Figura ilustrativa de um Diagrama de Sankey em Análise Exergética.

Fonte: Adaptado de Bahmanpour (2014)

Adicionalmente, também é reportada na literatura uma definição alternativa para o conceito de exergia. Até o momento a exergia foi definida como o trabalho ou potencial

máximo de trabalho de um material ou forma de energia em relação ao meio ambiente (RAR). Sob o ponto de vista ambiental, a exergia também pode ser entendida como o impacto potencial dos fluxos exergéticos depositados no meio de referência. Ou seja, quanto maior a exergia de um fluxo de resíduo, mais longe este fluxo está de atingir o equilíbrio com o seu ambiente e, portanto, maior é o potencial de causar mudanças ao meio ambiente, seja por processos físicos, como o aquecimento global, ou por reações químicas, como o buraco na camada de ozônio (ROJAS, 2007). Logo, a Análise Exergética também serve como um importante instrumento para estudos no contexto ambiental.

Diante do exposto, nota-se que a Análise Exergética constitui uma importante ferramenta ao se analisar processos envolvendo recursos energéticos. Este trabalho voltará a considerações sobre exergia no Cap. IV destinado a implementar a Análise Exergética para as várias versões MRU aqui detalhadas.

Capítulo III – Simulação dos Processos MRU

Neste capítulo, os processos MRU são simulados em ambiente HYSYS, tornando possível o conhecimento das propriedades termodinâmicas das correntes, e consequentemente o consumo energético de cada processo.

A fim de se analisar o impacto do componente salino NaCl nos resultados, dois cenários foram simulados: um com a presença de NaCl e outro sem a presença de NaCl nas correntes. A escolha de NaCl como componente salino reflete a noção de que este é o sal mais comum nos cenários de inibição de hidratos com MEG, embora outras entidades como $CaCl_2$, $CaCO_3$, $FeCO_3$, etc., também possam estar presentes. Todavia, a modelagem termodinâmica de soluções concentradas de multi-eletrólitos é consideravelmente limitada em simuladores comerciais de processos. Por esta razão, apenas NaCl é alocado como possível representante típico das espécies eletrolíticas.

Por outro lado, a condução de simulações com ou sem NaCl permite averiguar o quanto a presença de NaCl na modelagem poderá afetar os cálculos termodinâmicos. A consideração de NaCl nas correntes obriga a utilização de modelo termodinâmico apropriado para eletrólitos. Ora, como mencionado acima, tais tipos de modelos são deficientes para sistemas com altas concentrações de eletrólitos como aquelas observadas no *Flash-Evaporator* (FLS) dos processos *Full-Stream* e *Slip-Stream*.

Por ocasião da Análise Exergética (Cap. IV), este quadro será ainda pior porque há extrema necessidade de coerência nas referências para propriedades H e S usadas para cálculos de exergia. Com a presença de eletrólitos, e de modelos termodinâmicos de eletrólitos, pode-se esperar que o cálculo de exergia será ainda mais sujeito a dificuldades.

Desta forma, espera-se com isto demonstrar que a Análise Exergética poderá ser feita *sem a presença de NaCl nas correntes*, já que os principais consumos de energia referem-se a mudanças de fase apenas para as espécies H_2O e MEG.

III.1 – Premissas dos Processos

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

- Poço produtor exclusivamente de gás natural;
- Simulação engloba apenas a corrente que seria composta por água, MEG e sal após os pré-tratamentos mencionados;
- Composição de MEG rico a ser tratado (em peso):
    - Caso sem sal: 46,39% MEG + 53,61% H_2O;
    - Caso com sal: 45% MEG + 52% H_2O + 3% NaCl;
- Vazão da corrente de MEG Rico a ser tratada: 157,4 kmol/h (aproximadamente 100 toneladas/dia de MEG Rico);
- Temperatura de alimentação de MEG Rico: 25ºC;
- Corrente de MEG Pobre exportada a 10 bar e 80ºC;
- Especificação da corrente de água tratada: mínimo de 99,99% em mol de água;
- *Make-up* de MEG não incluído na simulação (valor próximo de 0);
- Número de pratos teóricos em todas as colunas de destilação: 5;
- Pressão de operação de 0,2 bar para o *Flash-Evaporator* e a coluna VDC que operam a vácuo;
- Fração "*Slip*" do processo *Slip-Stream*: 50%.
- Energia de utilidades quentes oriunda de eletricidade;
- Pacote termodinâmico utilizado para a simulação dos processos (com e sem sal): pacote de glicóis disponibilizado no próprio software HYSYS, recomendado para soluções de glicóis e água (equações representadas no Apêndice A); para o caso com sal, utiliza-se o modelo NRTL-eletrólitos para a fase líquida;
- *Approach* mínimo de temperatura nos trocadores de calor: 10ºC;
- Condições para todas as águas de resfriamento:
    - Pressão: 4 bar;
    - Temperatura inicial: 25ºC;
    - Temperatura final: 40ºC.

III.2 – Simulação dos Processos com e sem a presença de componente salino

A seguir são representadas as simulações dos processos adotando as premissas da seção anterior. A fim de comparar a influência do componente salino na Análise Energética, utilizou-se praticamente o mesmo fluxograma para os dois casos no simulador profissional HYSYS, sendo alteradas apenas as composições das correntes no caso em que se inclui o sal.

III.2.1 – Processo Tradicional de Recuperação de MEG

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

Utilizou-se, em todos os casos, uma coluna de destilação atmosférica onde o condensador é um trocador de calor em que a corrente de carga da coluna é utilizada como fluido frio. Isto é, a corrente de entrada é pré-aquecida no condensador antes de entrar na coluna. A Figura 29 ilustra o esquema proposto.

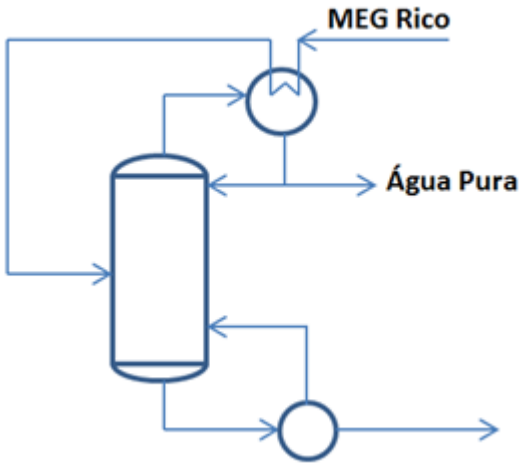

Figura 29 – Esquema proposto para o condensador da coluna de destilação atmosférica

Na Figura 30, está ilustrada a implementação do processo em ambiente HYSYS. Deve-se notar que a integração energética no condensador da coluna é alcançada ao

utilizar-se a corrente de energia do condensador para aquecer a corrente de MEG Rico de entrada.

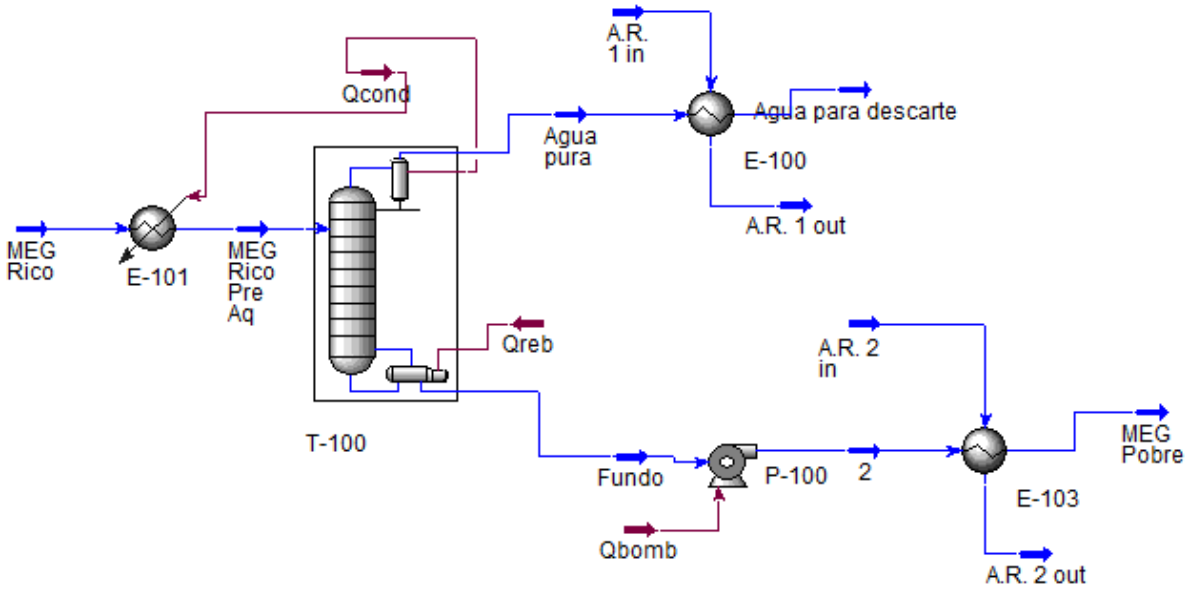

Figura 30 – Fluxograma do Processo de Recuperação Tradicional (Com e Sem Sal)

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

A corrente "Fundo", correspondente à corrente de MEG Pobre, deve atingir a pressão de 10 bar e ser resfriada à temperatura de 80ºC. Isto é feito por meio da bomba P-100 e do trocador de calor E-103 ilustrados no fluxograma acima. Por fim, chega-se à corrente "MEG Pobre" nas especificações do projeto.

As Tabelas 4 e 6 ilustram as propriedades físicas relevantes das principais correntes para as simulações, bem como suas composições. As Tabelas 5 e 7 representam o consumo energético no processo. A concentração final de MEG na corrente "MEG Pobre" é de 88,67% em peso para o caso com sal e 89,46% para o caso sem sal.

Tabela 4 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Tradicional (Com Sal)

Parâmetros		MEG Rico	Água pura	Água para descarte	Fundo	2	MEG Pobre
Temperatura (ºC)		25,00	100,4	35,00	157,2	157,4	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,95	0,90	1,00	10,05	10,00
Fração Vaporizada		0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Vazão molar (kgmol/h)		157,4	117,5	117,5	39,92	39,92	39,92
Vazão mássica (kg/h)		4297	2117	2117	2181	2181	2181
Composição (% peso)	**MEG**	45,00	0,00	0,00	88,67	88,67	88,67
	Água	52,00	100,00	100,00	5,41	5,41	5,41
	NaCl	3,00	0,00	0,00	5,91	5,91	5,91

Tabela 5 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Tradicional (Com Sal)

Consumo Energético	Qreb	Qbomb	Qtotal
(kJ/h)	$6{,}365 \times 10^6$	2465	$6{,}367 \times 10^6$
(kW)	1768	0,6847	1768,68

Tabela 6 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo Tradicional (Sem Sal)

Parâmetros		MEG Rico	Água pura	Água para descarte	Fundo	2	MEG Pobre
Temperatura (°C)		25,00	98,21	35,00	140,5	140,6	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,95	0,90	1,00	10,05	10,00
Fração Vaporizada		0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Vazão molar (kgmol/h)		157,4	113,0	113,0	44,42	44,42	44,42
Vazão mássica (kg/h)		4228	2035	2035	2192	2192	2192
Composição (% peso)	**MEG**	46,39	0,00	0,00	89,46	89,46	89,46
	Água	53,61	100,00	100,00	10,54	10,54	10,54

Tabela 7 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo Tradicional (Sem Sal)

Consumo Energético	Qreb	Qbomb	Qtotal
(kJ/h)	$6{,}065 \times 10^6$	2622	$6{,}068 \times 10^6$
(kW)	1685	0,7283	1685,73

III.2.2 – Processo *Full-Stream* de Recuperação de MEG

As Figuras 31 e 32 ilustram o processo *Full-Stream* em ambiente HYSYS. A coluna de destilação T-100 é atmosférica e tem a mesma configuração do Processo Tradicional, em que a corrente "MEG Rico" é pré-aquecida no condensador de topo. Porém, neste caso, esta coluna tem a função apenas de remover parte da água contida na corrente "MEG Rico". A corrente "Fundo", produto de fundo da coluna atmosférica, passa pela válvula VLV-100 para redução de pressão a 0,2 bar (corrente "2"). A corrente "2" é então encaminhada ao misturador MIX-100 para ser contactada ao licor mãe aquecido e vaporizar como vapor de água e MEG apenas.

Nota-se aqui pequena diferença entre os dois fluxogramas com sal e sem sal. No caso com sal, devido a problemas de convergência no reciclo utilizado, o sal foi removido anteriormente ao misturador MIX-100, através do Splitter X-100, de modo que a corrente que entra no misturador MIX-100 é a corrente "2'" já isenta de sal.

Para representar o reciclo em ambiente HYSYS, utilizou-se o bloco lógico de reciclo "RCY-1". Este bloco é necessário para que as propriedades das correntes a serem calculadas na convergência do reciclo sejam obtidas por meio de cálculos iterativos.

A corrente "Vapor (H2O+MEG)" que deixa o *Flash-Evaporator* V-100 é então encaminhada para a coluna de destilação T-101 operando a vácuo para remoção final de água e consequente produção do MEG Pobre no fundo.

Ressalta-se que o condensador da coluna T-101 deve ser parcial, de modo a possibilitar a operação em vácuo (0,2 bar). É utilizado o compressor K-100 para representar a bomba de vácuo que aspira o vapor de água produzido no topo da coluna T-101, e o comprime com razão de compressão 6,67 (de 0,15 bar a 1 bar), gerando, consequentemente, uma alta de temperatura no gás comprimido. Porém, não é necessária a adição de resfriadores ou compressores em série, visto que, na realidade, trata-se de um compressor especial que emula a bomba de vácuo. Para fins de simulação, é representado neste trabalho um compressor normal operando com esta razão de compressão e sem o uso de *intercoolers*.

Por fim, a corrente "3", produto de fundo da coluna T-101, é encaminhada para a bomba P-100 e para o resfriador E-103 para ajuste da pressão e da temperatura de projeto. Ao final do processo, a corrente de MEG Pobre possui uma concentração de MEG de 90,01% em peso para o caso com sal e 91,36% para o caso sem sal.

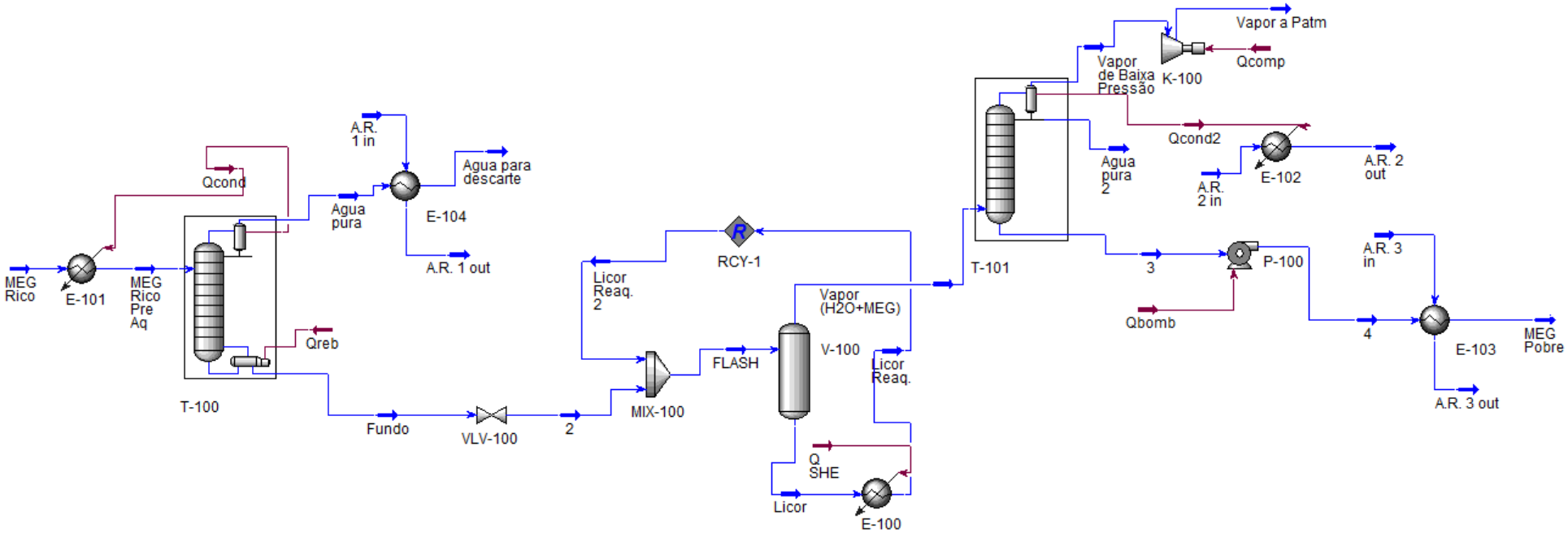

Figura 31 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Full-Stream* (Sem Sal)

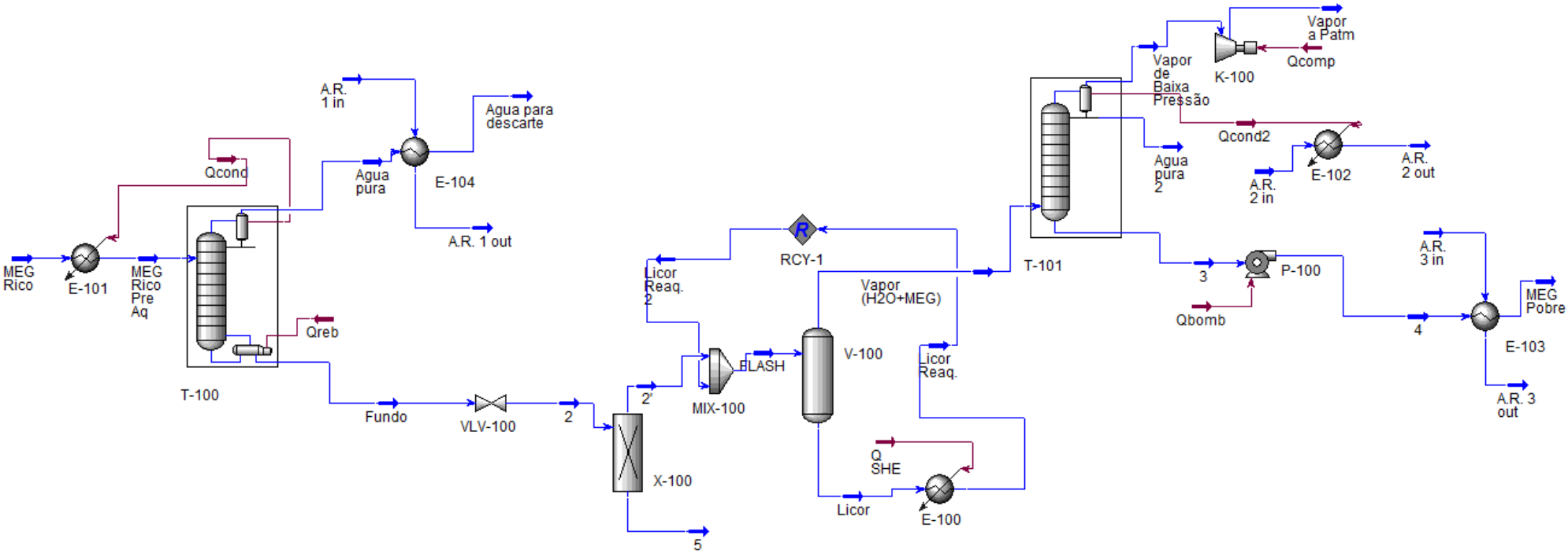

Figura 32 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Full-Stream* (Com Sal)

Tabela 8 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Full-Stream* (Com Sal)

Parâmetros		MEG Rico	Água pura	Água para descarte	Fundo	2'	FLASH	Vapor (H2O+ MEG)	Licor	Licor Reaq.	Vapor de Baixa Pres-são	Vapor a Patm	Agua pura 2	3	MEG Pobre
Temperatura (ºC)		25,00	100,4	35,00	116,0	71,97	123,0	123,0	123,0	140,0	57,59	311,4	57,59	98,00	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,95	0,90	1,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	1,00	0,15	0,20	10,00
Fração Vaporizada		0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,2600	1,000	0,000	0,3041	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão molar (kgmol/h)		157,4	65,00	65,00	92,40	92,40	355,4	92,40	263,0	263,0	1,500	1,500	46,77	44,12	44,12
Vazão mássica (kg/h)		4297	1171	1171	3126	3070	18350	3071	15280	15280	27,02	27,02	842,6	2201	2201
Composição (% peso)	**MEG**	45,00	0,00	0,00	61,86	64,52	91,75	64,52	97,22	97,22	0,00	0,00	0,00	90,01	90,01
	Água	52,00	100,00	100,00	34,02	35,48	8,25	35,48	2,78	2,78	100,0	100,0	100,0	9,99	9,99
	NaCl	3,00	0,00	0,00	4,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela 9 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Full-Stream* (Com Sal)

Consumo Energético	Qreb	Q SHE	Qbomb	Qcomp	Qtotal
(kJ/h)	$4{,}037 \times 10^6$	$4{,}674 \times 10^6$	2598	$1{,}323 \times 10^4$	$8{,}73 \times 10^6$
(kW)	1121	1298	0,7217	3,675	2423,40

Tabela 10 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Full-Stream* (Sem Sal)

Parâmetros		MEG Rico	Água pura	Água para descarte	Fundo	2	FLASH	Vapor (H2O+ MEG)	Licor	Licor Reaq.	Vapor de Baixa Pres-são	Vapor a Patm	Agua pura 2	3	MEG Pobre
Temperatura (ºC)		25,00	98,20	35,00	113,1	71,97	125,1	125,1	125,1	140,0	53,97	304,7	53,97	96,15	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,95	0,90	1,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	1,00	0,15	0,20	10,00
Fração Vaporizada		0,000	1,000	0,000	0,000	0,1099	0,1856	1,000	0,000	0,1568	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão molar (kgmol/h)		157,4	65,00	65,00	92,40	92,40	497,9	92,40	405,6	405,6	1,500	1,500	49,00	41,90	41,90
Vazão mássica (kg/h)		4228	1171	1171	3057	3057	26980	3056	23930	23930	27,02	27,02	822,7	2147	2147
Composição (% peso)	**MEG**	46,39	0,00	0,00	64,17	64,17	94,05	64,16	97,87	97,87	0,00	0,00	0,00	91,36	91,36
	Água	53,61	100,00	100,00	35,83	35,83	5,95	35,84	2,13	2,13	100,0	100,0	100,0	8,64	8,64

Tabela 11 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Full-Stream* (Sem Sal)

Consumo Energético	Qreb	Q SHE	Qbomb	Qcomp	Qtotal
(kJ/h)	$3{,}934 \times 10^{6}$	$4{,}440 \times 10^{6}$	2688	$1{,}308 \times 10^{4}$	$8{,}39 \times 10^{6}$
(kW)	1093	1233	0,7466	3,633	2330,38

III.2.3 – Processo *Slip-Stream* de Recuperação de MEG

As Figuras 33 e 34 ilustram o processo *Slip-Stream* em HYSYS.

Assim como nos casos anteriores, a coluna de destilação T-100 é atmosférica e apresenta a mesma configuração com integração térmica no condensador. Assim como no caso *Full-Stream*, esta coluna tem a função apenas de remover parte da água contida na corrente MEG Rico. A corrente "Fundo", produto de fundo da destilação atmosférica, é dividida no divisor "TEE-100" de modo a proporcionar a corrente "SLIP", característica do processo. Deste modo, uma parte da corrente de alimentação não tem seus componentes salinos removidos enquanto a outra é destinada à remoção de sais. A corrente "SLIP" tem destino semelhante ao da corrente "Fundo" do processo *Full-Stream*. Ela passa pela válvula VLV-100 para efetuar a redução de pressão a 0,2 bar (corrente "2"), sendo misturada com o licor mãe no misturador MIX-100 antes de entrar no *Flash-Evaporator* que opera a baixa pressão V-100, sendo utilizado o mesmo artifício do Splitter X-100 e bloco de reciclo "RCY-1". Analogamente, é gerada a corrente vapor "Vapor (H2O+MEG)" deixando o *Flash-Evaporator* V-100 e que alimenta a coluna de destilação T-101 para remoção de água. A coluna T-101 utiliza o mesmo condensador parcial para possibilitar a baixa pressão de aspiração de vapor, utilizando um compressor como bomba de vácuo, de maneira análoga à descrita no processo *Full-Stream*.

A corrente "3", produto de fundo da coluna T-101, é encaminhada para a bomba P-100 de modo a ajustar sua pressão para a pressão atmosférica e então ser misturada com a corrente "Não tratada" no vaso de mistura "Vaso de Mistura". A corrente resultante desta mistura, corrente "5", é então bombeada pela bomba P-101 e resfriada no trocador de calor E-103 de modo a atingir as especificações de projeto.

Destaca-se o fato de, neste processo e nestas condições, a concentração de MEG na corrente MEG Pobre ser de 84,76% em peso para o caso com sal e 84,56% para o caso sem sal.

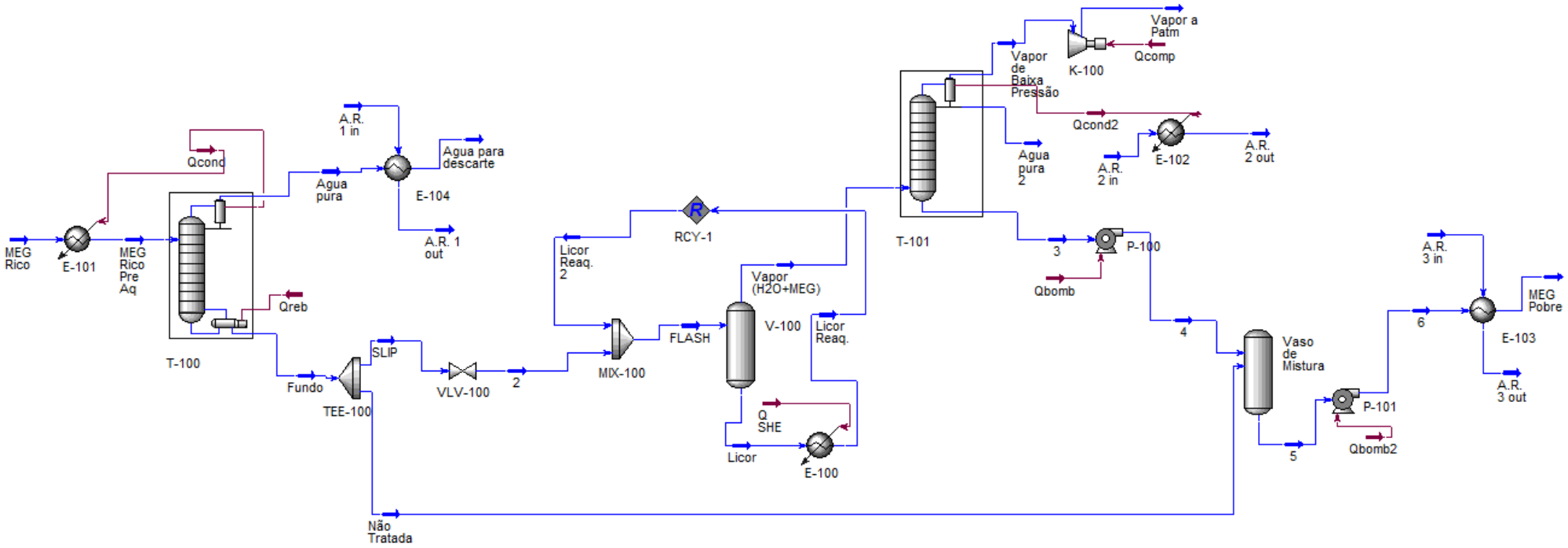

Figura 33 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Slip-Stream* (Sem Sal)

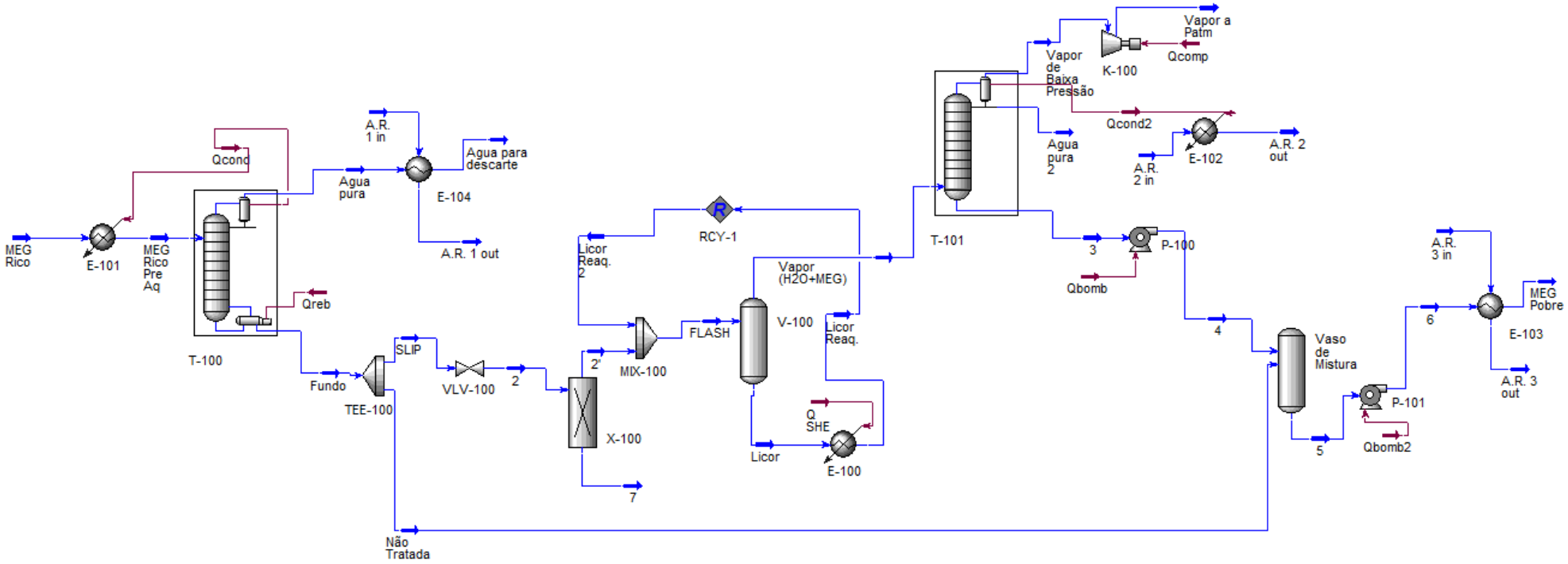

Figura 34 – Implementação HYSYS do Fluxograma do Processo *Slip-Stream* (Com Sal)

Tabela 12 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Slip-Stream* (Com Sal)

Parâmetros		MEG Rico	Água pura	Água para descarte	Fundo	Não tratada	2'	FLASH	Vapor (H2O+ MEG)	Licor	Licor Reaq.	Vapor de Baixa Pres-são	Vapor a Patm	Agua pura 2	3	MEG Pobre
Temperatura (ºC)		25,00	100,4	35,00	126,3	126,3	81,89	131,5	131,5	131,5	140,0	57,59	311,4	57,59	123,5	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,95	0,90	1,00	1,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	1,00	0,15	0,20	10,00
Fração Vaporizada		0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,1325	1,000	0,000	0,1359	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão molar (kgmol/h)		157,4	94,98	94,98	62,42	31,21	31,21	235,5	31,21	204,3	204,3	1,500	1,500	12,01	17,70	48,91
Vazão mássica (kg/h)		4297	1711	1711	2586	1293	1274	13490	1274	12220	12220	27,02	27,02	216,4	1030	2323
Composição (% peso)	MEG	45,00	0,00	0,00	74,77	74,77	78,70	96,58	78,70	98,45	98,45	0,00	0,00	0,00	97,29	84,76
	Água	52,00	100,00	100,00	20,24	20,24	21,30	3,42	21,30	1,55	1,55	100,0	100,0	100,0	2,71	12,47
	NaCl	3,00	0,00	0,00	4,98	4,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,77

Tabela 13 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Slip-Stream* (Com Sal)

Consumo Energético	Qreb	Q SHE	Qbomb	Qbomb2	Qcomp	Qtotal
(kJ/h)	$5{,}303 \times 10^{6}$	$1{,}657 \times 10^{6}$	105.6	2516	$1{,}323 \times 10^{4}$	$6{,}97 \times 10^{6}$
(kW)	1473	460,4	0,0293	0,6990	3,675	1937,80

Tabela 14 – Propriedades físicas relevantes das principais correntes do Processo *Slip-Stream* (Sem Sal)

Parâmetros		MEG Rico	Água pura	Água para descarte	Fundo	Não tratada	2	FLASH	Vapor (H2O+ MEG)	Licor	Licor Reaq.	Vapor de Baixa Pres-são	Vapor a Patm	Agua pura 2	3	MEG Pobre
Temperatura (ºC)		25,00	98,21	35,00	122,8	122,8	81,89	133,5	133,5	133,5	140,0	53,97	304,7	53,97	124,9	80,00
Pressão (bar)		1,00	0,95	0,90	1,00	1,00	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,15	1,00	0,15	0,20	10,00
Fração Vaporizada		0,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0813	1,000	0,000	0,0620	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Vazão molar (kgmol/h)		157,4	95,02	95,02	62,38	31,19	31,19	383,8	31,19	352,6	352,6	1,500	1,500	12,69	17,00	48,20
Vazão mássica (kg/h)		4228	1712	1712	2516	1258	1258	22500	1258	21240	21240	27,02	27,02	228,6	1002	2260
Composição (% peso)	**MEG**	46,39	0,00	0,00	77,96	77,96	77,96	97,60	77,96	98,77	98,77	0,00	0,00	0,00	97,84	86,77
	Água	53,61	100,00	100,00	22,04	22,04	22,04	2,40	22,04	1,23	1,23	100,0	100,0	100,0	2,16	13,23

Tabela 15 – Relatório de Consumo Energético pelo Processo *Slip-Stream* (Sem Sal)

Consumo Energético	Qreb	Q SHE	Qbomb	Qbomb2	Qcomp	Qtotal
(kJ/h)	$5{,}224 \times 10^{6}$	$1{,}581 \times 10^{6}$	104,1	2671	$1{,}308 \times 10^{4}$	$6{,}82 \times 10^{6}$
(kW)	1451	439,1	0,0289	0,7418	3,633	1894,50

III.3 – Análise Energética e Comparação entre os Processos

Buscou-se simular os processos até a convergência a uma concentração de MEG Pobre semelhante para os respectivos processos, de forma a possibilitar a comparação entre eles como listado na Tabela 16.

Tabela 16 – Concentração do MEG Pobre obtido em cada processo

	Com Sal	**Sem Sal**	**Diferença (%)**
Processo Tradicional	88,67	89,46	0,9
Processo *Full-Stream*	90,01	91,36	1,5
Processo *Slip-Stream*	84,76	86,77	2,4

Como se pode perceber, a diferença de concentração é razoavelmente pequena e, portanto, a comparação entre os processos é valida. Além disso, a Tabela 17 ilustra os resultados de consumo energético para os processos simulados.

Tabela 17 – Consumo energético (kW) para os processos simulados

	Com Sal	**Sem Sal**	**Diferença (%)**
Processo Tradicional	1768,68	1685,73	4,7
Processo *Full-Stream*	2423,40	2330,38	3,8
Processo *Slip-Stream*	1937,80	1894,50	2,2

A Figura 35 ilustra os resultados em forma de gráfico para melhor visualização.

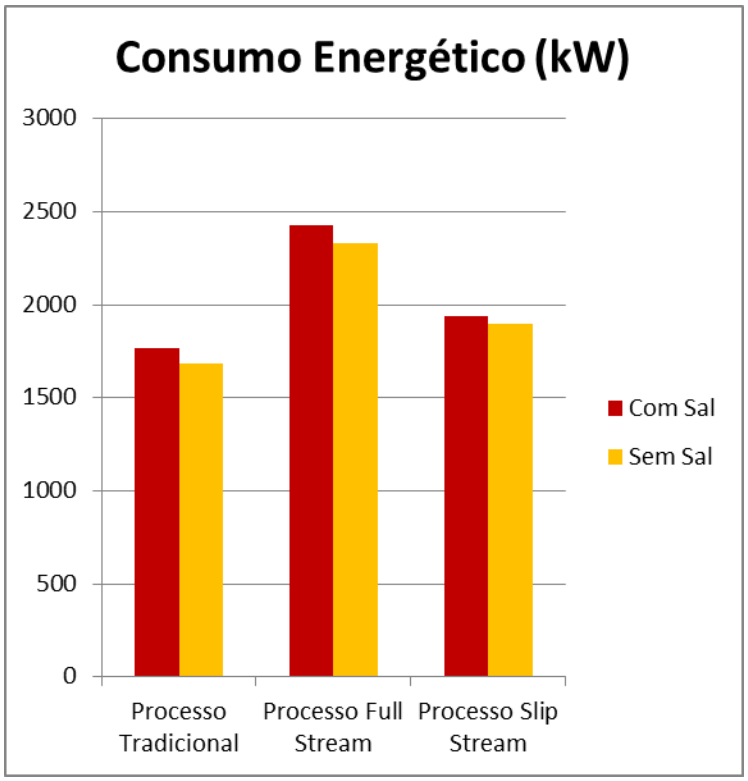

Figura 35 – Consumo Energético para os Processos MRU

Como se pode constatar, as simulações dos processos englobando o componente salino apresentaram maior consumo energético em relação às simulações correspondentes sem o sal. Mesmo obtendo diferentes concentrações de saída, em todos os casos, a concentração de MEG Pobre foi menor no caso com sal do que a do caso sem sal correspondente, ou seja, mais energia foi necessária nos processos com sal para alcançar uma concentração de MEG Pobre menor. Devido à contribuição do sal em efeitos ebulioscópicos, nas propriedades de transporte (viscosidade, condutividade térmica, etc.) e nas propriedades termodinâmicas utilizadas em balanços térmicos, como entalpias e capacidades caloríficas, que são influentes na estimativa do consumo energético, era esperado que os fluxogramas com sal apresentassem maior consumo energético do que os que não o incluem.

Como esperado, em ambos os casos, o Processo Tradicional apresentou o menor valor de consumo energético, já que ele requer um consumo de energia relacionado apenas à única coluna de destilação atmosférica para reconcentração do MEG e ao bombeamento.

Entre os outros dois processos que evaporam MEG, também como esperado, o processo *Slip-Stream* apresentou o menor valor de consumo energético. Como pode ser verificado no resultado das simulações, as principais fontes de consumo energético são a coluna de destilação operando a pressão atmosférica e o aquecedor SHE de reciclo do *Flash-Evaporator* operando a vácuo.

Como no processo *Slip-Stream* apenas uma fração da corrente de MEG Rico é de fato evaporada, a corrente material que passa pelo *Flash-Evaporator* é menor e, consequentemente, requer menor carga térmica no reciclo de licor quente. Assim, no geral, o Processo *Slip-Stream* é menos dispendioso em energia, enquanto que o Processo *Full-Stream* apresenta o maior valor de custo energético, já que vaporiza 100% da corrente de MEG Rico.

Além disso, é possível observar que as diferenças nos resultados das simulações correspondentes aos processos com e sem sal diferiram pouco em termos energéticos (Tabela 17), o que indica um fraco impacto do componente salino nas propriedades das correntes dos sistemas MRU.

Disto resulta uma importante conclusão que facilitará em muito a realização da Análise Exergética no Cap. IV, a saber: serão considerados apenas os fluxogramas MRU *sem sal,* visto que a presença de NaCl poderia impactar consideravelmente em dificuldades e precisão para os cálculos de exergia devido à modelagem termodinâmica especial para eletrólitos e à própria presença da espécie NaCl nas correntes. Tal imprecisão pode ser notada ao se comparar as Tabelas da simulação dos fluxogramas com sal e sem sal. Como exemplo, a água produzida no topo da coluna de destilação atmosférica a 0,95 bar para o fluxograma com sal apresenta temperatura de 100,4^{o}C, enquanto que o sem sal apresenta temperatura de 98,21^{o}C, o que mostra que o fluxograma sem sal está mais de acordo com a realidade. Como visto anteriormente que a influência de NaCl nos sistemas MRU não é muito significativa *em termos energéticos*, é razoável supor que também não o será em *termos exergéticos*. Desta forma somente serão analisados os fluxogramas sem NaCl na próxima etapa de Análise Exergética.

Capítulo IV – Análise Exergética dos Processos MRU

Através da aplicação das 1ª e 2ª Leis da Termodinâmica, de Relações Fundamentais e de conceitos de conservação, será definida a expressão matemática para contabilizar o fluxo de exergia nas correntes materiais e energéticas para o caso em questão.

Também serão definidas duas abordagens para a definição do RAR em cada caso estudado. A razão desta duplicidade tem a ver com o fato descrito a seguir. Na abordagem tradicional de definição do RAR ***todas as espécies do problema são dispostas no RAR em equilíbrio químico com a atmosfera padrão*** ao nível do mar, não saturada em H_2O, que praticamente só contém O_2, N_2, Ar, CO_2 e H_2O, além de traços de Xe, Ne, He, H_2, CH_4, NO_2, NO, SO_2 e SO_3. Isto atribuirá ao MEG nas correntes de processo um ***valor excessivamente alto de exergia***, já que o valor do potencial químico de referência de MEG (μ^0_{MEG}) neste RAR convencional será extremamente negativo de acordo com o valor de equilíbrio para a reação de combustão seguinte:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH^{(RAR)} + (5/2)O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

$$(\mu^0_{MEG} = 2\mu^0_{CO2(g)} + 3\mu^0_{H2O(g)} - (5/2)\mu^0_{O2(g)})$$

Como não há destruição de MEG nos processos MRU, a extremamente alta exergia do MEG nas correntes de entrada e saída MRU ***fará com que todos os processos tenham valores elevados de eficiência exergética próximos a 100%.*** Como isto é bastante inconveniente, além de irreal, foi estabelecida uma segunda configuração RAR que contém água vapor e líquida em VLE. Este novo RAR contém MEG ***não equilibrado*** com O_2, CO_2 e H_2O e diluído infinitamente em água líquida, esta por sua vez, em equilíbrio com a fase vapor que estará saturada em H_2O. Esta configuração RAR, apesar de não convencional, é aproximadamente compatível com o que ocorre com os descartes ambientais de MEG no curto prazo; ou seja, qualquer MEG liberado no ambiente acabará por ser infinitamente diluído nos corpos de água líquida do ambiente e só entrará em equilíbrio com a atmosfera (i.e. será oxidado)

após certo período de tempo relativamente longo. Nesta segunda configuração RAR, o valor do potencial químico de referência de MEG, μ_{MEG}^{0}, poderá ser estimado pelo simulador de processos conforme veremos e não será tão negativo como o anterior; isto é, trata-se de um estado que está mais próximo dos estados de MEG nas correntes MRU o que permitirá distinguir melhor as diferentes eficiências exergéticas dos vários casos estudados.

A partir disso, será realizada a Análise Exergética, incluindo a elaboração de Diagramas de Sankey para melhor visualização das perdas de exergia nos processos.

IV.1 – Definição Matemática para Exergia

A Exergia é uma propriedade de corrente que pode ser definida como o trabalho máximo que pode ser obtido ao levar esta corrente ao equilíbrio com um Reservatório Ambiental de Referência (RAR). Portanto, a Exergia é uma propriedade que depende tanto das condições das correntes como também da definição do RAR. Nesta seção, será deduzida a expressão genérica para o fluxo de exergia associado a correntes do Sistema em questão para qualquer tipo de RAR.

Naturalmente, as correntes do Sistema devem estar fora de equilíbrio com o RAR, de forma a poderem produzir trabalho ao equilibrarem com ele. O RAR atua como um reservatório térmico, mecânico e químico e o trabalho máximo que é possível extrair de uma corrente é obtido ao se equilibrar a corrente com o RAR de forma reversível. Daí tem-se a definição de exergia de uma corrente.

Para tornar possível a Análise Exergética dos processos MRU, será desenvolvida uma expressão matemática para a exergia associada às correntes de um Sistema generalizado compatível com estas versões MRU.

Para isto considere-se um Sistema Aberto (SA) em Regime Estacionário (RE), Rígido (volume constante), com Várias Correntes Materiais de Entrada e Saída, e com Várias Correntes Energéticas de Entrada e Saída como ilustrado na Figura 36.

Neste Sistema genérico, há múltiplas correntes materiais de entrada $\{F_1, F_2, ... F_{nfs}\}$ e de saída $\{K_1, K_2, ..., K_{nps}\}$. O Sistema interage com "*nc*" reservatórios de componentes $\{R_1, R_2, ..., R_{nc}\}$, em que cada um destes R_k, tem volume constante e coordenadas T_0 e μ_k^0. Na interação do sistema com R_k apenas o componente "*k*" é trocado em uma determinada taxa, havendo simultaneamente um fluxo de energia $\dot{\Xi}_k$ entre Sistema e reservatório em associação à troca de massa.

Adicionalmente, o Sistema interage com um Reservatório de Volume R_V na Pressão P_0 Constante e de Entropia Constante, em que as interações são limitadas a apenas trocas adiabáticas de volumes envolvendo trabalho $\dot{W}_V$.

O Sistema também interage com o Reservatório de Calor Ambiental de Volume Constante R_H na temperatura T_0, através de trocas de calor ($\dot{Q}_0$).

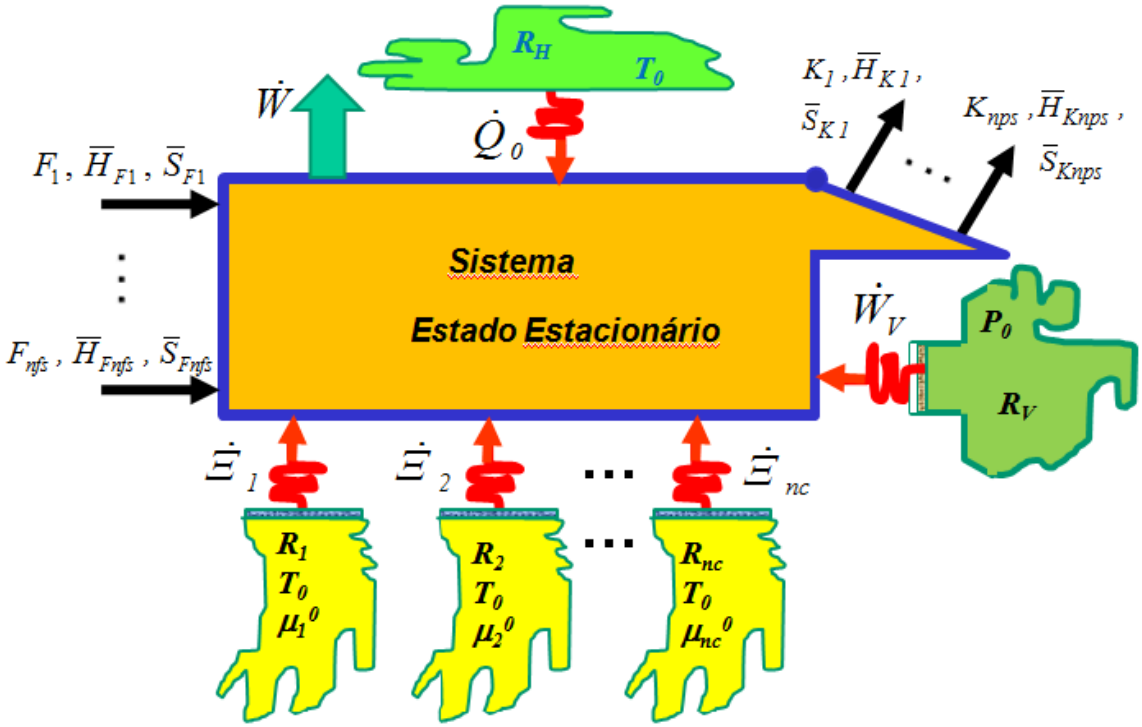

Figura 36 – Representação Esquemática de um Sistema Aberto Geral para a realização da Análise Exergética.

O RAR então deve ser entendido como a união de todos esses reservatórios R_1, R_2, ..., R_{nc}, R_V, R_H. Todos os reservatórios de componentes R_k estão a T_0 e com potencial químico de espécie k em μ_k^0, enquanto R_H está em T_0 e R_V em P_0. Esta união é representada de acordo com a Eq. (IV.1). Na definição dos reservatórios de componentes para Análise Exergética, considera-se que todos os reservatórios de componentes R_k ($k=1,...,nc$) estão na mesma temperatura T_0 e quimicamente equilibrados entre si (isto é, se "1"+"2"="3" representa uma reação química estequiometricamente possível entre as espécies "1", "2"e "3", então $\mu_3^0 = \mu_1^0 + \mu_2^0$).

$$RAR \equiv R_H \cup R_V \cup \bigcup_{k}^{nc} R_k \qquad \text{(IV.1)}$$

Portanto, o Sistema interage apenas com o RAR, possuindo então suas correntes de entrada e gerando as de saída, produzindo (ou consumindo) trabalho mecânico ($\dot{W}$). Além disso, todas as trocas de energia têm como referência o Sistema, ou seja, trabalho é positivo se produzido, calor é positivo se recebido, etc.

Aplicando a 1ª Lei da Termodinâmica para o Sistema em questão, tem-se:

$$\sum_{j}^{nps} K_j \overline{H}_{K_j} = \sum_{j}^{nfs} F_j \overline{H}_{F_j} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{\Xi}_k + \dot{Q}_0 - \dot{W} - \dot{W}_V \qquad \text{(IV.2)}$$

A Relação Fundamental da Termodinâmica para a Energia Interna, na forma diferencial, permite escrever as equações de operação dos reservatórios (que estão em equilíbrio interno) conforme as Eqs. (IV.3), (IV.4) e (IV.5).

$$\dot{U}^{(R_H)} = T_0 \dot{S}^{(R_H)} = -\dot{Q}_0 \ , \ \dot{V}^{(R_H)} = 0 \qquad \text{(IV.3)}$$

$$\dot{U}^{(R_V)} = -P_0 \dot{V}^{(R_V)} = \dot{W}_V \ , \ \dot{S}^{(R_V)} = 0 \qquad \text{(IV.4)}$$

$$\dot{U}^{(R_k)} = T_0 \dot{S}^{(R_k)} + \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} = -\dot{\Xi}_k \quad (k=1..nc) \qquad \text{(IV.5)}$$

Substituindo-se as equações (IV.3), (IV.4) e (IV.5) na Eq. (IV.2), pode-se expressar a 1ª Lei da Termodinâmica em função das taxas de variação das propriedades dos reservatórios:

$$\sum_{j}^{nps} K_j \overline{H}_{K_j} - \sum_{j}^{nfs} F_j \overline{H}_{F_j} + T_0 \left(\dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} \right) + \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} - P_0 \dot{V}^{(R_V)} = -\dot{W} \qquad \text{(IV.6)}$$

A seguir, serão estabelecidas equações de balanço válidas para o Universo, aqui definido como englobando tudo (a totalidade do espaço), a serem incorporadas na expressão anterior. Para o balanço de volume no Universo, tem-se:

$$\dot{\Omega}_V = \dot{V}^{Sys} + \dot{V}^{(R_V)} + \dot{V}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{V}^{(R_k)} - \sum_{k}^{nfs} F_k \overline{V}_{F_k} + \sum_{k}^{nps} K_k \overline{V}_{K_k} \qquad \text{(IV.7)}$$

Como o volume total do Universo é constante, a taxa de criação de volume é nula ($\dot{\Omega}_V = 0$). Além disso, $\dot{V}^{Sys} = 0$, $\dot{V}^{(R_H)} = 0$ e $\dot{V}^{(R_k)} = 0$. Disto resulta que:

$$\dot{V}^{(R_V)} = \sum_{k}^{nfs} F_k \overline{V}_{F_k} - \sum_{k}^{nps} K_k \overline{V}_{K_k} \qquad \text{(IV.8)}$$

Substituindo-se então a Eq. (IV.8) na Eq. (IV.6), tem-se a Eq (IV.9):

$$\sum_{j}^{nps} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} \right) - \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} \right) + T_0 \left(\dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} \right) + \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} = -\dot{W} \qquad \text{(IV.9)}$$

Realizando-se agora o balanço de entropia para o Universo, pode-se escrever:

$$\dot{\Omega}_S = \dot{S}^{Sys} + \dot{S}^{(R_H)} + \dot{S}^{(R_V)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} - \sum_{j}^{nfs} F_j \overline{S}_{F_j} + \sum_{j}^{nps} K_j \overline{S}_{K_j} \qquad \text{(IV.10)}$$

Em que $\dot{S}^{(R_H)} = -\dot{Q}_0 / T_0$, $\dot{S}^{(R_V)} = 0$ (reservatório adiabático, uniformizado e limitado a interações volumétricas) e $\dot{S}^{Sys} = 0$ (Regime Estacionário no Sistema).

Logo,

$$\dot{\Omega}_S = \dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} + \sum_{j}^{nps} K_j \overline{S}_{K_j} - \sum_{j}^{nfs} F_j \overline{S}_{F_j} \qquad \text{(IV.11)}$$

De forma análoga, o balanço de criação da espécie "k" no Universo é dado por:

$$\dot{\Omega}_k = \dot{N}_k^{Sys} + \dot{N}_k^{(R_k)} - \sum_j^{nfs} F_j Y_{kF_j} + \sum_j^{nps} K_j Y_{kK_j} \qquad \text{(IV.12)}$$

O termo $\dot{N}_k^{Sys}$ é nulo já que o Sistema se encontra em Regime Estacionário. Quanto a $\dot{\Omega}_k$, havendo ou não reações químicas, este pode ser considerado igual a 0, devido à explicação seguinte. Caso haja reações químicas no Sistema, o termo de criação da espécie "k" no universo $\dot{\Omega}_k$ seria diferente de zero. Porém, pode-se considerá-lo nulo, pois isto não afeta o resultado final da definição de exergia, desde que os ***Reservatórios de Componentes estejam em Equilíbrio Químico entre si***. E, de fato, eles estão, como já discutido anteriormente e ilustrado na Fig. 35 e Eq. (IV.1), o que permite que todos eles sejam unidos pacificamente na criação do RAR. Logo, caso haja reações químicas no Sistema, o que criaria ou destruiria espécies no Universo, no interior dos reservatórios de espécies envolvidas, as moléculas respectivas poderiam ser criadas ou destruídas reversivelmente sob equilíbrio químico (ou seja, sem criar entropia ou destruir exergia), a fim de compensar as variações químicas observadas nas correntes do Sistema. Tendo isso em vista, não haveria variações nos componentes no Universo e, portanto, é valido usar $\dot{\Omega}_k = 0$ para *k=1, 2,..., nc*. Logo, em vista destas considerações, tem-se que:

$$\dot{N}_k^{(R_k)} = \sum_j^{nfs} F_j Y_{kF_j} - \sum_j^{nps} K_j Y_{kK_j} \qquad \text{(IV.13)}$$

Substituindo-se as Eqs de Balanço (IV.13) e (IV.11) em (IV.9), obtém-se a expressão da taxa de trabalho mecânico exportado pelo SA:

$$-\dot{W} = \sum_{j}^{nps} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) - \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) + T_0 \dot{\Omega}_S \quad \text{(IV.14)}$$

É sabido que a máxima quantidade de trabalho é realizada pelo sistema quando todas as interações ocorrem de forma reversível, não havendo assim a criação de entropia no Universo. Assim, utilizando-se $\dot{\Omega}_S = 0$ na Eq. (IV.14), obtém-se a expressão que fornece a máxima taxa de produção de trabalho possível para o SA em RE em questão:

$$-\dot{W}^{MAX} = \sum_{j}^{nps} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) - \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) \quad \text{(IV.15)}$$

Por definição, a Exergia é a propriedade que mede a máxima taxa de trabalho obtenível de um Sistema. Portanto, a diferença entre as taxas de exergia de entrada e de saída corresponde ao trabalho máximo realizável. Ao observar-se a Eq. (IV.15) acima, percebe-se que ela sugere automaticamente a identificação destes termos, fornecendo então a definição matemática de exergia para o Sistema em questão, como a seguir:

$$\dot{B}_{Entrada} = \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) \quad \text{(IV.16)}$$

$$\dot{B}_{Saída} = \sum_{j}^{nps} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) \quad \text{(IV.17)}$$

$$\Delta \dot{B} \equiv \dot{B}_{Saída} - \dot{B}_{Entrada} \quad \text{(IV.18)}$$

$$\Delta \dot{B} = -\dot{W}^{MAX} \quad \text{(IV.19)}$$

Além disso, pode-se estabelecer também a definição de Trabalho Perdido, de acordo com a Eq. (IV.20).

$$\dot{W}^{Lost} = \dot{W}^{MAX} - \dot{W} \qquad \text{(IV.20)}$$

Neste caso, ao subtrair-se as Eqs. (IV.14) e (IV.15), e utilizar-se na Eq. (IV.20), tem-se que:

$$\dot{W}^{LOST} = T_0 \dot{\Omega}_S \qquad \text{(IV.21)}$$

Como mencionado na Seção II.5, pode-se comprovar através da Eq. (IV.21) acima que a taxa de trabalho perdido é diretamente proporcional à taxa total de criação de entropia do Universo. Isto mede então que, quanto maior o grau de irreversibilidade de um Sistema, maior a taxa de criação de entropia e consequentemente, maior é a destruição de exergia, ocasionando em uma menor taxa de produção de trabalho útil. Tal entropia criada devido às irreversibilidades inerentes ao Sistema (já que, pela 2ª Lei da Termodinâmica, todo sistema espontâneo opera de forma irreversível) não se acumula dentro do mesmo, visto que ele opera em Regime Estacionário, e também não se acumula nas correntes envolvidas que têm transições especificadas na Fig. 35.

Em suma, toda a entropia criada se acumula no RAR, servindo apenas para esquentar o RAR (a taxa de trabalho perdido corresponde justamente à taxa de calor absorvido pelo RAR, como visto pela união na Eq. (IV.1)). Assim, a taxa de trabalho perdido, que é relacionada a esta taxa de entropia criada, é denominada "exergia destruída".

Como já discutido na Seção II.5, a definição de eficiência exergética para Sistemas Químicos (i.e. Plantas Químicas) que não são propriamente de geração de energia, como colunas de destilação, compressores, bombas, reatores, trocadores de calor, etc., é baseada no fato de que a destruição de exergia é equivalente à perda de trabalho útil (ou aumento da quantidade de trabalho consumido). Assim, a

expressão para a eficiência exergética adequada para avaliar os processos aqui estudados é dada pela Eq. (II.5).

$$\eta\% = \frac{\dot{B}^{W}_{Saída} + \dot{B}_{Saída}}{\dot{B}_{Entrada} + \dot{B}^{W}_{Entrada}} * 100 \qquad \text{(II.5)}$$

Em que:

$$\dot{B}_{Entrada} + \dot{B}^{W}_{Eentrada} = \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) + \sum_{j=1}^{nwi} \left| \dot{W}_j^{Recebido} \right| \text{(IV.22)}$$

$$\dot{B}_{Saída} + \dot{B}^{W}_{Saída} = \sum_{j}^{nps} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) + \sum_{k=1}^{nwe} \left| \dot{W}_k^{\mathrm{Produzido}} \right| \qquad \text{(IV.23)}$$

onde *nwi* e *nwe* são os números de potências (kW) importadas e exportadas pelo Sistema (como energia elétrica, por exemplo).

Ressalta-se que o trabalho recebido ou produzido está entre módulos, pois independente da referência do trabalho, este sendo positivo ou negativo, seu valor de exergia é sempre positivo e igual em módulo.

IV.2 – Reservatório Ambiental de Referência (RAR)

Nas Eqs (IV.16) e (IV.17) que definem a expressão matemática para a exergia, é necessário se obter os potenciais químicos das espécies nas condições do RAR, ou em equilíbrio com o mesmo (μ_k^0). Para isto, é necessária a definição do RAR, ou seja, seus constituintes e sua composição.

Na literatura, é muito comum definir o RAR como a atmosfera ao nível do mar a $T_0=298,15\ K$ e $P_0=1\ atm$, o que estaria de acordo com o nosso caso, visto que se trata de uma planta MRU em ambiente *offshore* e cuja temperatura média poderia ser próxima de 25ºC (298,15K). No entanto, não existe MEG na atmosfera e, portanto, o estado RAR de MEG seria definido pelo equilíbrio químico de MEG com espécies RAR, ou seja, seria alcançado pela reação química reversível de combustão do MEG:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH^{(RAR)} + (5/2)O_2(g) = 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

Todavia, como mencionado no início do Cap. IV, isto poderá levar a avaliar todos os casos MRU de forma muito otimista em termos de eficiência exergética. Tendo isto em vista, foram desenvolvidas duas abordagens para a definição do RAR.

A primeira abordagem, convencional, definindo o RAR como a atmosfera ao nível do mar, não saturada em água (i.e. só há H_2O vapor em fração molar abaixo do ponto de orvalho a 25ºC) e com MEG definido pelo equilíbrio químico de combustão acima.

A segunda abordagem definindo o RAR de forma não convencional, como a atmosfera ao nível do mar saturada de umidade em equilíbrio com água líquida doce com MEG infinitamente diluído. Tal escolha de diluição infinita é utilizada porque assim ocorreria na realidade em caso de descarte de MEG no RAR. Este estado RAR para MEG estaria termodinamicamente bem mais próximo dos estados MEG nas correntes de entrada e saída das plantas MRU. Isto reduziria o valor exergético destas correntes permitindo apreciar melhor as irreversibilidades existentes e contabilizar melhor as diferenças de eficiência dos vários casos MRU. Desta forma,

μ_{MEG}^{0} será diferente (e também os demais μ_{k}^{0} o serão) para as duas abordagens que serão melhor explicadas a seguir.

IV.2.1 – Definição RAR na Abordagem #1

A Abordagem #1 é definida ao se utilizar o RAR como a atmosfera padrão ao nível do mar a $T_0=298,15K$ e $P_0=1atm$, com a seguinte composição (DE MEDEIROS, 2011):

Tabela 18: Composição do RAR da Abordagem #1

Componente	Fração Molar no R.A.R
N_2	0,765195
O_2	0,205264
CO_2	0,000389
Argônio	0,009153
Água	0,020000

A umidade da atmosfera foi escolhida arbitrariamente abaixo da saturação a 25ºC como 2% mol. Ou seja, a atmosfera não está saturada em água a 25ºC, visto que no Planeta Terra a umidade varia de 0 a 5% mol ao nível do mar, sendo mais comuns os níveis de menor umidade.

Para calcularem-se os potenciais químicos RAR na Abordagem #1, deve-se ter em mente que ***os valores produzidos devem manter coerência*** com todo o cálculo de propriedades termodinâmicas via HYSYS de acordo com os modelos termodinâmicos em uso e definidos na Sec. III.1. Além disto, como o RAR na Abordagem #1 é essencialmente um gás ideal, para o cálculo do potencial químico das espécies em equilíbrio com o RAR, utiliza-se a seguinte expressão:

$$\mu_i^0 = \mu_i^{f,0}(T_0, P_0) + RT_0 \ln Y_i^0 \qquad \text{(IV.24)}$$

Neste caso, para calcular $\mu_i^{f,0}$, utiliza-se o simulador HYSYS, garantindo que todos os cálculos de propriedades e seus derivados tenham consistência quanto ao estado de referência, já que o HYSYS calcula todas as outras propriedades das correntes, como entalpia, entropia, etc. Todavia HYSYS não exporta a propriedade Potencial Químico. Entretanto, $\mu_i^{f,0}$ poderá ser obtido pela criação de uma corrente do componente "i" puro nas condições T_0 e P_0 do RAR. O pacote termodinâmico utilizado – pacote de glicóis, cujas equações de estado e de equilíbrio estão apresentadas no Apêndice A – é semelhante ao modelo Peng-Robinson para descrever o comportamento da fase gasosa. O modelo de Peng-Robinson, nas condições RAR, apresenta comportamento idêntico ao de gás ideal e, portanto, pode-se afirmar que o pacote de glicóis também apresenta tal comportamento. Assim, a expressão que define $\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ seria calculada por HYSYS conforme:

$$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0) = \overline{H}(i\ Puro, T_0, P_0) - T_0\overline{S}(i\ Puro, T_0, P_0), \qquad (i = N_2, O_2, Ar, CO_2) \tag{IV.25}$$

Para a água, a Eq. (IV.25) traria problemas pois HYSYS a reconheceria pura como líquido nas condições T_0 e P_0. Assim é necessário utilizar-se um artifício para que este cálculo fique correto: criou-se uma corrente de água pura a $T_0=298{,}15K$ e $P_0=0{,}01atm$, condição esta em que ela é despressurizada o suficiente para estar na fase vapor, onde água agora é um gás ideal puro estável, reconhecida por HYSYS como tal. Em seguida, realiza-se cálculo análogo ao anterior para esta condição (Eq. (IV.26)), a partir da qual utiliza-se a expressão da transição isotérmica de um gás ideal puro para $P_0=1\ atm$ (Eq. (IV.27)):

$$\mu_i^{f}(T_0, 0.01atm) = \overline{H}(i\ Puro, T_0, 0.01atm) - T_0\overline{S}(i\ Puro, T_0, 0.01atm) \qquad (i = H_2O) \tag{IV.26}$$

$$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0) = \mu_i^{f}(T_0, 0.01atm) + RT_0\ ln\left(\frac{1atm}{0.01atm}\right) = \mu_i^{f}(T_0, 0.01atm) + RT_0\ ln(100) \tag{IV.27}$$

Os valores obtidos para μ_k^0 das espécies RAR, N_2, O_2, Ar, CO_2, H_2O, são mostrados na Tabela 19 para a Abordagem #1. É importante frisar-se que tais valores estão coerentes com o cálculo de propriedades termodinâmicas (*H,S*) de correntes através do HYSYS.

Tabela 19 – Potencial Químico RAR das Espécies Presentes na Atmosfera na Abordagem #1 (T_0=298,15K, P_0=1atm)

Espécie	**Fração molar no RAR**	$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ $(kJ/kmol)$	μ_i^0 $(kJ/kmol)$
N_2	0,765195	-4,98E+04	-5,04E+04
O_2	0,205264	-4,99E+04	-5,39E+04
CO_2	0,000389	-4,40E+05	-4,60E+05
Argônio	0,009153	-3,52E+04	-4,68E+04
H_2O	0,020000	-2,98E+05	-3,08E+05

Quanto ao MEG, como este não está presente naturalmente na atmosfera, seu potencial químico é calculado em termos de valores equivalentes dados em equilíbrio químico com os potenciais das espécies que estão presentes na atmosfera terrestre (N_2, O_2, Ar, CO_2, H_2O). Isto é realizado através de reação química capaz de formar a espécie que não está presente na atmosfera a partir das espécies nela presentes. Assim, a reação química a ser considerada para o calculo de μ_{MEG}^0 é simplesmente uma reação de combustão total em equilíbrio químico (o estado (g) corresponde a gás ideal a T_0 e P_0):

$$C_2H_6O_2(g) + 2{,}5O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g) \qquad \text{(IV.28)}$$

E, portanto, μ_{MEG}^0 é obtido a partir de:

$$\mu^0_{MEG} = 2\mu^0_{CO2} + 3\mu^0_{H_2O} - 2{,}5\mu^0_{O2} \qquad \text{(IV.29)}$$

Desta forma, o MEG, que originalmente não está presente na atmosfera, passa a existir no RAR com este potencial químico, que é extremamente negativo, mas que obedece equilíbrio com as demais espécies do RAR. O potencial químico calculado para o MEG utilizando esta abordagem foi μ^0_{MEG} **=-1,71x10⁶** kJ/kmol.

De posse desses resultados, é possível prosseguir para a Análise Exergética dos processos em questão.

É importante ressaltar que a Análise Exergética faz uso dos potenciais químicos no RAR e que, ao utilizar-se o simulador HYSYS para seu cálculo, todos os Estados de Referência utilizados para o cálculo das propriedades (como entalpia e entropia) devem ser consistentemente mantidos. A entropia gerada pelo simulador empregado (HYSYS) se baseia na Terceira Lei da Termodinâmica (isto é, as substancias têm entropia nula a 0K em determinado estado cristalino), enquanto que a entalpia gerada tem como referência os elementos formadores com entalpia nula em condições padrão a 25ºC e 1 atm. Assim, são utilizados dois referenciais distintos que devem ser manipulados com cuidado, de forma que os potenciais químicos das espécies sejam calculados nesta mesma base mista. Isto foi garantido ao calcular-se os potenciais químicos a partir de propriedades H e S exportadas do simulador HYSYS e aplicadas nas Eqs. (IV.25), (IV.26) e (IV.27).

A Análise exergética deve ser acompanhada de vários pontos de "checagens" para certificar a correção dos cálculos, como as seguintes que foram aqui sempre verificadas:

- Compatibilidade entre os termos de geração de entropia e de trabalho perdido via Eqs. (IV.11) e (IV.21) que são independentes;
- Deve ser observado que todos os valores de exergia ***sejam positivos*** e maiores para as correntes com maior potencial de realizar trabalho, como por exemplo, as águas de resfriamento de saída (i.e. aquecidas a 40ºC) em comparação com as de entrada (i.e. frias a 25ºC);

- Por fim, um último ponto de checagem deve ser a evidência de que a exergia deve se esvair ao longo do processo, visto que ela é sempre destruída em processos espontâneos e jamais é criada.

IV.2.2 – Definição RAR na Abordagem #2

A Abordagem #2 é agora definida ao se utilizar o RAR com fase vapor saturada em água em equilíbrio com água líquida contendo MEG infinitamente diluído. A fase vapor corresponde à atmosfera saturada em umidade ao nível do mar a $T_0=298,15K$ e $P_0=1\ atm$. Ou seja, agora o RAR é bifásico, cuja fase líquida é interpretada como um oceano de água doce em equilíbrio com ar saturado de umidade, sendo que no oceano de água doce há MEG diluído infinitamente.

Como discutido anteriormente, de forma a manter a consistência termodinâmica nos cálculos de propriedades, utiliza-se HYSYS operando com o mesmo pacote termodinâmico de glicóis. Para ser definido o teor de umidade no ar atmosférico, primeiramente, define-se a composição do ar anidro com a composição da Tabela 18 sem água, sendo esta normalizada. Criam-se as correntes:

- 100 kgmol/h de uma corrente deste ar anidro a 25ºC e 1 atm;
- 100 kgmol/h de uma corrente de água líquida pura a 25ºC e 1 atm;

Essas correntes são alimentadas a um Vaso de Equilíbrio (Flash) a $T_0=25^oC$ e $P_0=1\ atm$, como representado pela Figura 37.

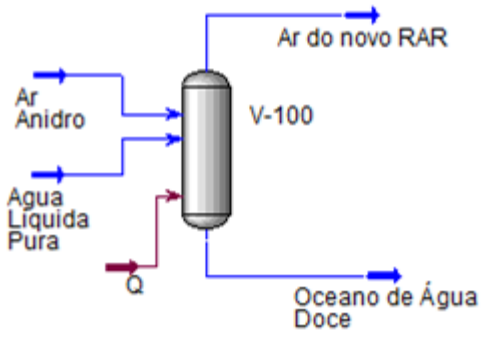

Figura 37 – Procedimento para determinação das propriedades do RAR da Abordagem #2.

A partir disso, a composição do ar estará na corrente de topo do Flash, enquanto que a água líquida do RAR está na corrente de fundo.

O cálculo de $\mu_{O2}^{0}, \mu_{CO2}^{0}, \mu_{N2}^{0}, \mu_{Ar}^{0}$ é realizado da mesma forma como descrita na Abordagem #1, utilizando agora a nova composição encontrada para o ar do novo RAR. Para a água, seu potencial químico pode ser calculado pela fase vapor ou líquida que estão equilibradas. Como a fase líquida é essencialmente água pura, o potencial μ_{H2O}^{0} é obtido a partir da energia de Gibbs molar da corrente de água de fundo, como:

$$G_{Fundo} = H_{Fundo} - T_0 \times S_{Fundo} \qquad \text{(IV.30)}$$

Pelo VLE da água vale que $\mu_{H2O}^{0} = G_{Fundo}$. Os potenciais químicos calculados e as composições são ilustrados na Tabela 20.

Tabela 20 – Potencial Químico RAR das Espécies Presentes na Atmosfera na Abordagem #2 (*T_0=298,15K, P_0=1atm)*

Espécie	Fração molar no RAR	$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ $(kJ/kmol)$	μ_i^{0} $(kJ/kmol)$
N_2	0,7562	-4,98E+04	-5,05E+04
O_2	0,2029	-4,99E+04	-5,39E+04
CO_2	0,0004	-4,40E+05	-4,60E+05
Argônio	0,0090	-3,52E+04	-4,69E+04
H_2O	0,0315	-	-3,02E+05

Já para o cálculo de μ_{MEG}^{0}, utiliza-se $\mu_{MEG}^{0} = \mu_{MEG}^{\infty,H2O}$ e este último é obtido ao construir-se via HYSYS a curva de G Molar de misturas MEG-Água a $T=T_0$,$P=P_0$ contra frações molares de MEG de 0 a 1. Mais detalhadamente, isto é feito através das seguintes etapas:

1) Criar correntes HYSYS de MEG-Água: 100 kgmol/h a 25ºC e 1 atm utilizando o mesmo pacote termodinâmico atual, de forma a manter a consistência já antes mencionada;
2) Variar para esta corrente a fração molar de MEG (X_{MEG}) nos valores: 0, 0,001, 0,002, 0,004, 0,006, 0,008, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04,0,05, 0,06, 0,08, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 e 1,0;
3) Para cada valor de X_{MEG}, calcular $G_{Corrente} = H_{Corrente} - T_0 \times S_{Corrente}$;
4) Plotar G Molar na ordenada versus X_{MEG} na abscissa;
5) Traçar a tangente à curva G Molar em X_{MEG} = 0;
6) Estender a tangente até X_{MEG}=1, resultando no $\mu_{MEG}^{\infty,H2O}$ no eixo das ordenadas.

É correto afirmar que ao traçar-se a tangente à curva G molar em X_{MEG}=0 e estendê-la até X_{MEG}=1 no eixo das ordenadas, obtém-se $\mu_{MEG}^{\infty,H2O}$ (SMITH et al., 2007). Para a resolução analítica, a expressão de $\mu_{MEG}^{\infty,H2O}$ é desenvolvida a seguir. A Termodinâmica nos permite escrever para uma propriedade parcial molar de um componente "i" $\overline{M}_i$:

$$\overline{M}_i = M - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq i,k}} \qquad \text{(IV.31)}$$

Para uma mistura binária, vale que:

$$\overline{M}_1 = M - x_2 \left(\frac{\partial M}{\partial x_2} \right)_{T,P} \qquad \text{(IV.32)}$$

$$x_1 + x_2 = 1 \qquad \text{(IV.33)}$$

$$\frac{\partial M}{\partial x_1} = \frac{dM}{dx_1} \qquad \text{(derivada parcial = derivada total)} \qquad \text{(IV.34)}$$

E, portanto,

$$\overline{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1} \qquad \text{(IV.35)}$$

Aplicando para a definição de potencial químico (Eq. (IV.36)),

$$\mu_i = \overline{G}_i \equiv \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{j \neq i}} \qquad \text{(IV.36)}$$

obtém-se, designando "1" como MEG e "2" como água:

$$\mu_{MEG} = G + x_{H2O} \frac{dG}{dx_{MEG}} \qquad \text{(IV.37)}$$

Em diluição infinita de MEG em água, $X_{MEG} \approx 0$ e $X_{H2O} \approx 1$, e resulta que:

$$\mu_{MEG}^{\infty,H2O} = G\Big|_{XMEG=0} + \frac{dG}{dx_{MEG}}\Bigg|_{XMEG=0} \qquad \text{(IV.38)}$$

Ou seja, a partir da Eq. (IV.38) acima, pode-se obter o potencial químico do MEG em diluição infinita.

O cálculo de $\frac{dG}{dx_{MEG}}\Big|_{XMEG=0}$ foi realizado através da aproximação por derivada numérica, utilizando a definição assintótica de derivada:

$$\frac{df}{dx} \rightarrow \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad quando\ h \rightarrow 0 \qquad \text{(IV.39)}$$

Com um incremento h=0,0001 e aplicando ao caso em questão, tem-se que:

$$\left.\frac{dG}{dx_{MEG}}\right|_{XMEG=0} = \frac{G(0{,}0001) - G(0)}{0{,}0001} \qquad \text{(IV.40)}$$

Os valores de G(0,0001) e G(0) são calculados pelo HYSYS de acordo com a etapa (3) da descrição acima, utilizando sempre o mesmo pacote termodinâmico, de forma a garantir a consistência termodinâmica dos cálculos.

Graficamente, a Eq. (IV.38) equivale à interseção da reta tangente que passa por $X_{MEG}=0$ com a reta $X_{MEG}=1$, como ilustrado na Figura 38.

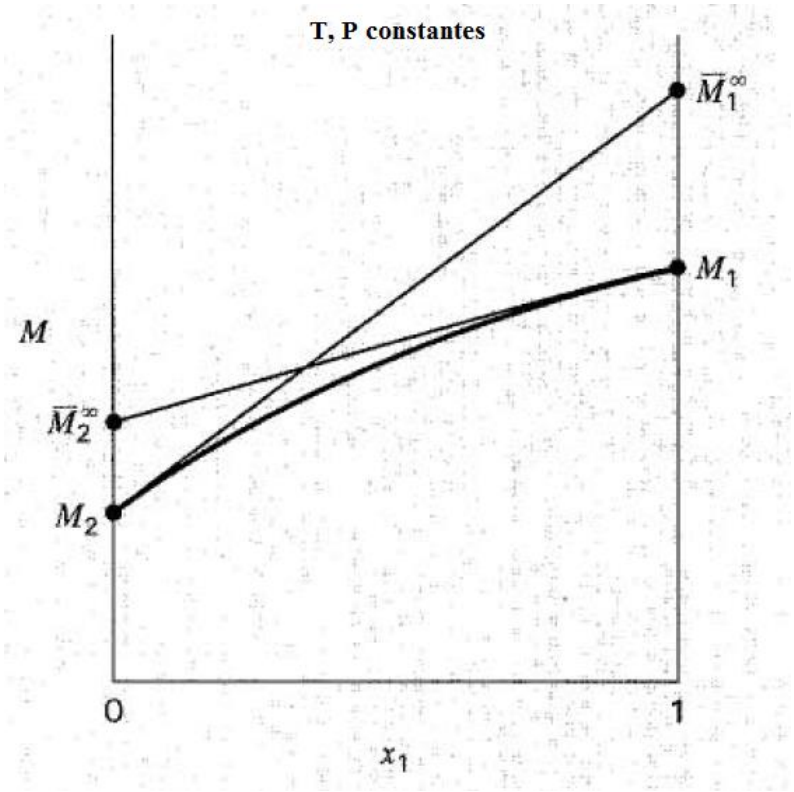

Figura 38 – Representação gráfica para obtenção de propriedade a diluição infinita.

Fonte: SMITH et al., 2007.

IV.3 – Análise Exergética dos Processos

IV.3.1 – Abordagem #1

IV.3.1.1 – Processo Tradicional

Para o cálculo da Análise Exergética, foram utilizadas as Eqs. (IV.16) e (IV.17) e, portanto, foram exportadas do HYSYS as propriedades de entalpia, entropia e volume molar das correntes, suas composições e foram utilizados os potenciais químicos RAR como definidos na Sec. IV.2 Nas tabelas a seguir, as correntes seguem a mesma nomenclatura de acordo com os fluxogramas apresentados nas figuras da Seção III.2.1.

Tabela 21 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo Tradicional, Abordagem #1

	Corrente	**Vazão Molar (kgmol/h)**	**Entalpia molar (kJ/kgmol)**	**Entropia molar (kJ/kgmol)**	**Volume molar (m^3/kgmol)**	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ **(kJ/kgmol)**	**Taxa de Exergia (kW)**
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-588753	11574,5
	A.R.1 in	4515	-285871	54,7	0,01788	-307762	7003,0
	A.R. 2 in	374,9	-285871	54,7	0,01788	-307762	581,5
Saídas	Água para descarte	113	-284742	58,42	0,01809	-307762	175,9
	A.R. 1 out	4515	-284737	58,41	0,01809	-307762	7038,0
	A.R. 2 out	374,9	-284737	58,41	0,01809	-307762	584,4
	MEG Pobre	44,42	-399670	-80,17	0,04648	-1303620	11448,7

Tabela 22 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo Tradicional

Equipamento	Taxa de Exergia (kW)
Coluna de Destilação Atmosférica T-100	1685
Bomba P-100	0,7283

Para a coluna de destilação atmosférica T-100, a Análise Exergética é representada na Tabela 23.

Tabela 23 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo Tradicional, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-588753	11574,5
Saídas	Água pura	113	-239406	181,5	32,23	-307762	549,5
	Fundo	44,42	-390157	-55,13	0,04891	-1303620	11474,0

As eficiências exergéticas foram calculadas de acordo com a Eq. (II.5) e são exibidas na Tabela 24:

Tabela 24 – Eficiência Exergética para o Processo Tradicional

	Taxa de Exergia de Entrada (kW)	Taxa de Exergia de Saída (kW)	Taxa de Exergia Perdida por Corrente Material Irrecuperável (kW)	Eficiência (%)
Processo Tradicional	20844,4	19247,0	175,9	**91,49**
Coluna T-100	13259,2	12023,5	549,5	**86,54**

As taxas de exergia perdida estão relacionadas às irreversibilidades (que fazem exergia simplesmente desaparecer) e às correntes de água pura produzida que são descartadas no mar, e portanto, tal exergia é irrecuperável.

De forma a validar a consistência dos cálculos, esta é verificada através do uso das Eqs. (IV.18) e (IV.21) que relacionam a variação de exergia com a criação de entropia. Para o Processo Tradicional, obteve-se o seguinte resultado:

Tabela 25 – Validação dos Cálculos de Exergia

$\dot{W}^{LOST}$ **(kW)**	$\Delta\dot{B}$ **(kW)**	**Diferença**
1599,1	1597,4	0,11%

Esta diferença mínima valida a consistência termodinâmica das propriedades e indica que todos os cálculos de exergia foram realizados com sucesso.

As figuras a seguir ilustram os Diagramas de Sankey relacionados ao Processo Tradicional para o processo global e para os equipamentos principais (neste caso, apenas a coluna de destilação atmosférica).

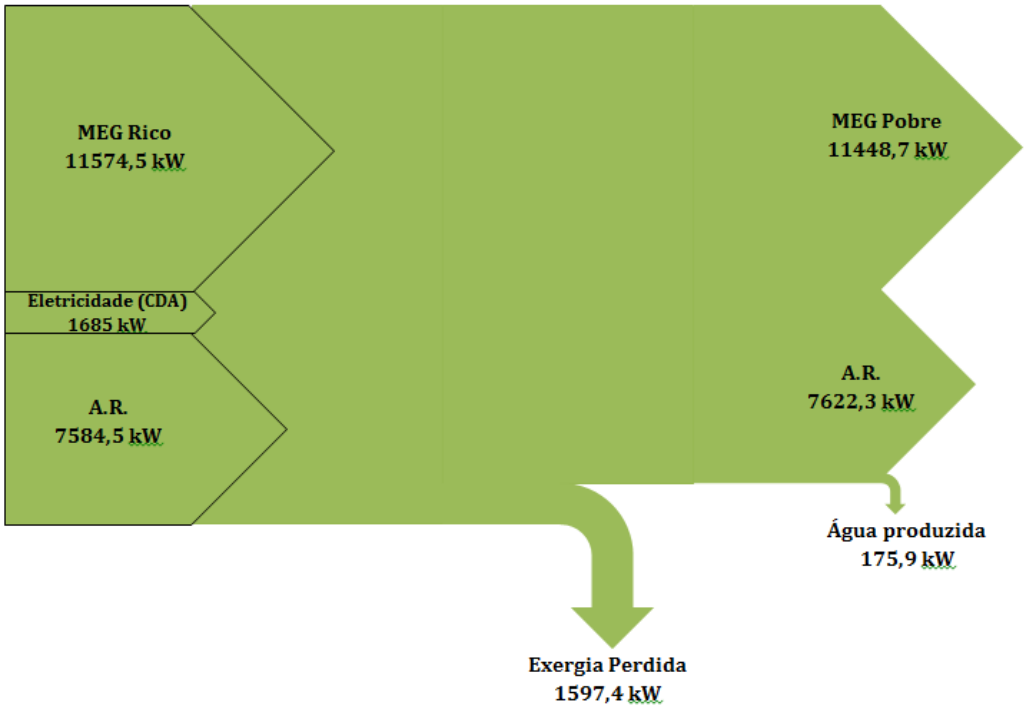

Figura 39 – Diagrama de Sankey para Processo Tradicional, Abordagem #1

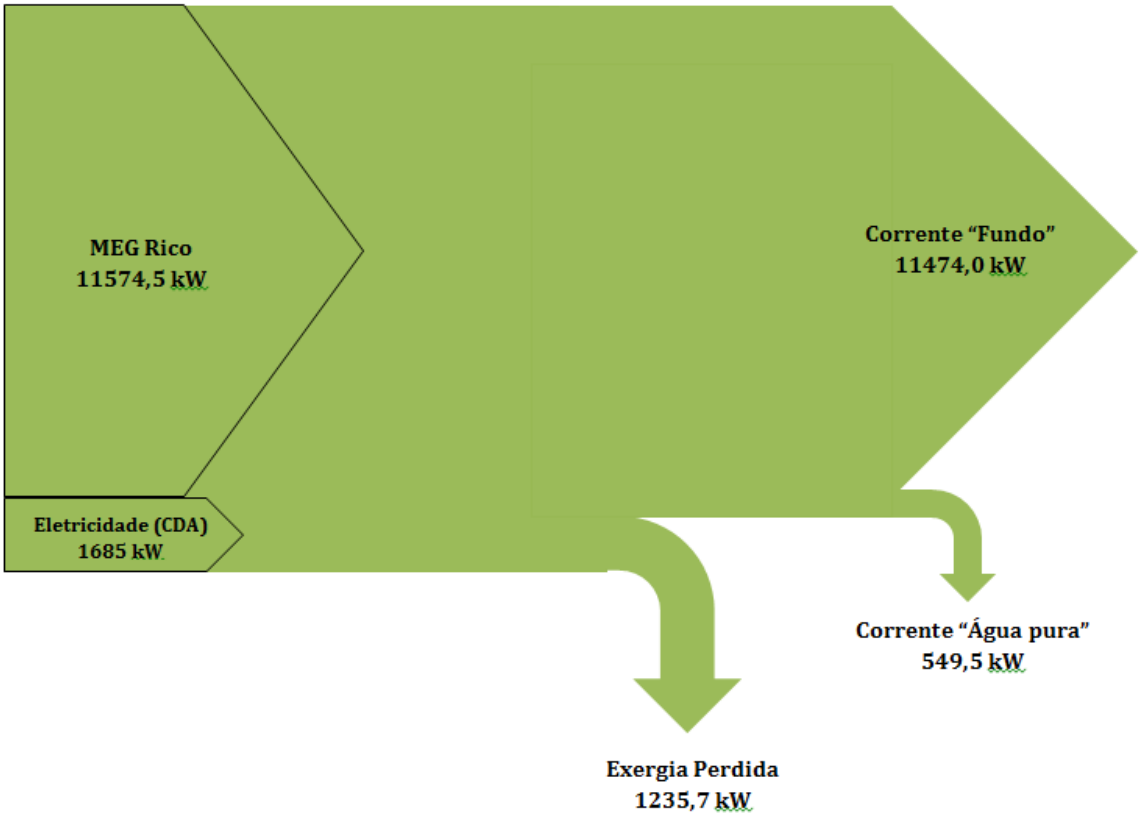

Figura 40 – Diagrama de Sankey para Coluna Atmosférica do Processo Tradicional, Abordagem #1

IV.3.1.2 – Processo *Full-Stream*

A Análise Exergética para o Processo *Full-Stream* é ilustrada nas tabelas seguintes e as correntes estão de acordo com o fluxograma da Figura 31 (Processo *Full-Stream* sem sal).

Tabela 26 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-588753	11574,5
	A.R.1 in	2598	-285871	54,7	0,01788	-307762	4029,6
	A.R. 2 in	4139	-285871	54,7	0,01788	-307762	6419,8
	A.R. 3 in	94,25	-285871	54,7	0,01788	-307762	146,2
Saídas	Água para descarte	65	-284742	58,42	0,01809	-307762	101,2
	A.R. 1 out	2598	-284737	58,41	0,01809	-307762	4049,7
	A.R. 2 out	4139	-284737	58,41	0,01809	-307762	6451,8
	A.R. 3 out	94,25	-284737	58,41	0,01809	-307762	146,9
	Agua pura 2	49	-283693	61,7	0,01829	-307762	77,2
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-307762	9,1
	MEG Pobre	41,9	-406732	-89,67	0,04819	-1363543	11447,4

Tabela 27 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

Equipamento	Taxa de Exergia (kW)
Coluna de Destilação Atmosférica T-100	1093
Trocador de Calor SHE E-100	1233
Compressor K-100	3,633
Bomba P-100	0,747

Também foi realizada a Análise Exergética dos principais equipamentos deste processo – a coluna de destilação atmosférica T-100, o *Flash-Evaporator* operando a vácuo (incluindo o reciclo) e a coluna de destilação sub-atmosférica T-101 – representada nas Tabelas 28, 29 e 30.

Tabela 28 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-588753	11574,5
Saídas	Água pura	65	-239406	181,5	32,23	-307762	316,1
	Fundo	92,4	-334895	9,5	0,03279	-786580	11520,9

Tabela 29 – Análise Exergética de correntes materiais – *Flash-Evaporator* operando a vácuo do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	2	92,4	-334895	10,1	15,77	-786580	11556,8
Saída	Vapor (H2O+MEG)	92,4	-286844	140,1	165,10	-786580	12183,7

Tabela 30 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	Vapor (H2O+MEG)	92,4	-286844	140,1	165,10000	-786580	12183,7
	A.R. 2 in	4139	-285871	54,7	0,01788	-307762	6419,8
Saída	A.R. 2 out	4139	-284737	58,4	0,01809	-307762	6451,8
	Agua pura 2	49	-283693	61,7	0,01829	-307762	77,2
	3	41,9	-404244	-82,6	0,04884	-1363543	11451,9
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-307762	9,1

As eficiências exergéticas também foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31 – Eficiência Exergética para o Processo *Full-Stream*

	Taxa de Exergia de Entrada (kW)	**Taxa de Exergia de Saída (kW)**	**Taxa de Exergia Perdida por Corrente Material (kW)**	**Eficiência (%)**
Processo Full-Stream	24500,6	22283,5	187,5	**90,19**
Coluna T-100	12667,2	11837,0	316,1	**90,95**
Vaso Flash	12790,1	12183,7	-	**95,26**
Coluna T-101	18607,1	17990,1	86,4	**96,22**

Da mesma forma, para validação dos cálculos realizados, utiliza-se:

Tabela 32 – Validação dos Cálculos de Exergia

$\dot{W}^{LOST}$ **(kW)**	$\Delta\dot{B}$ **(kW)**	**Diferença**
2222,0	2217,1	0,22%

As Figuras a seguir ilustram o Diagrama de Sankey para o Processo *Full-Stream* e para seus principais equipamentos.

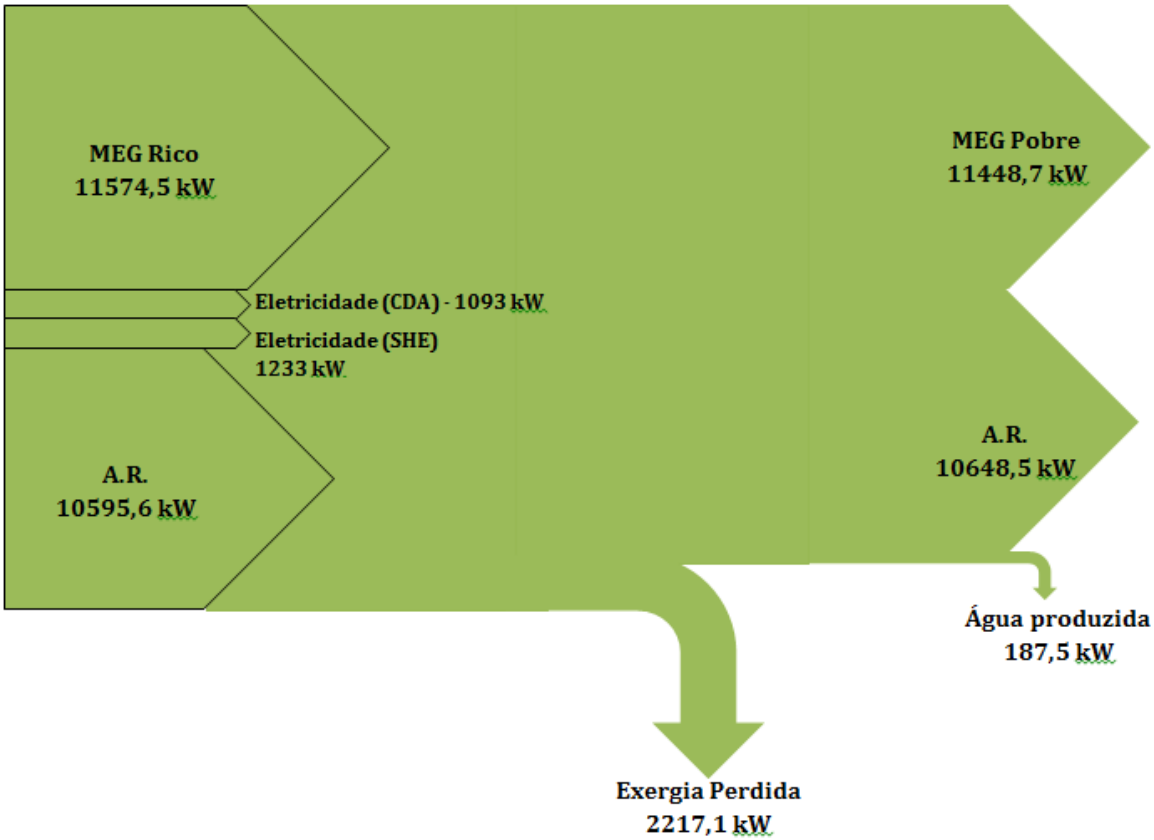

Figura 41 – Diagrama de Sankey para o Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

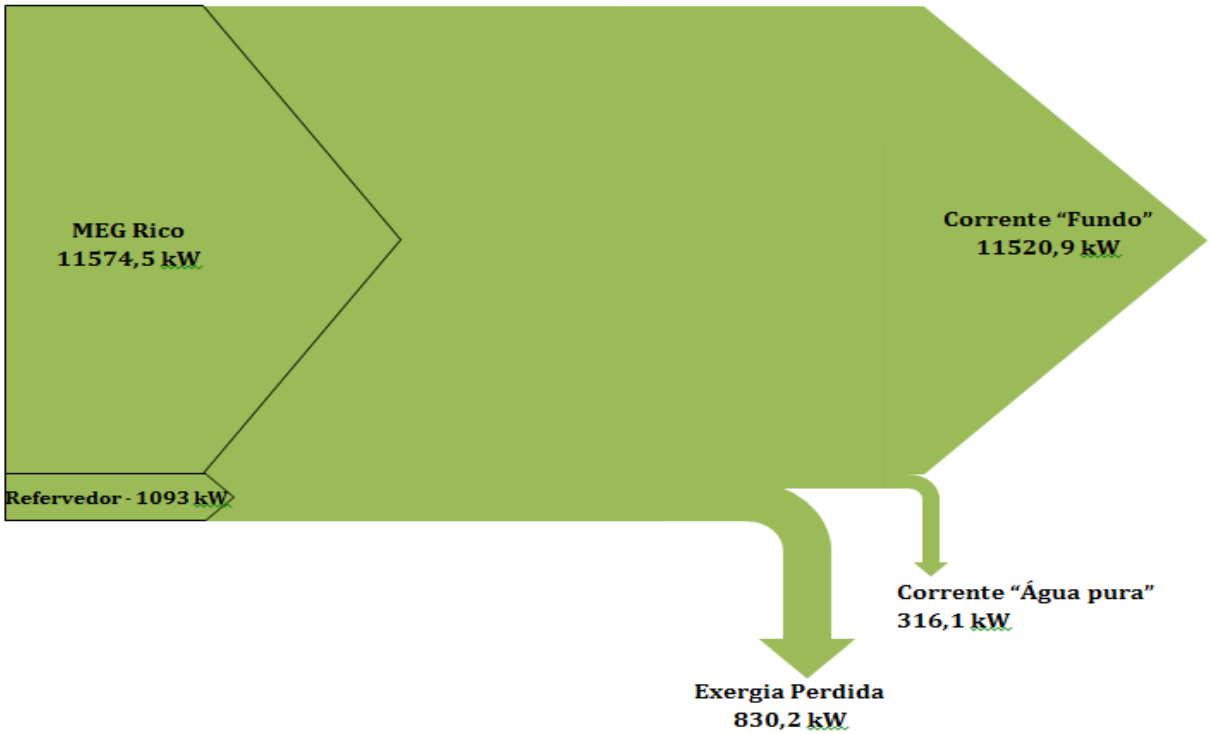

Figura 42 - Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

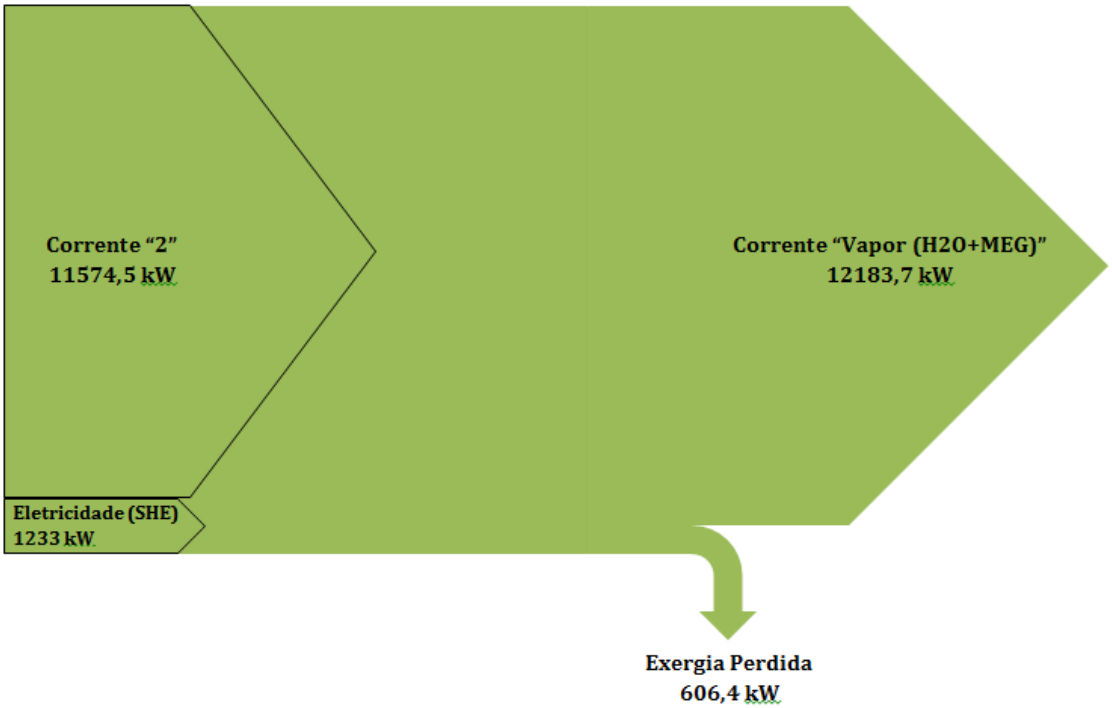

Figura 43 – Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a Vácuo do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

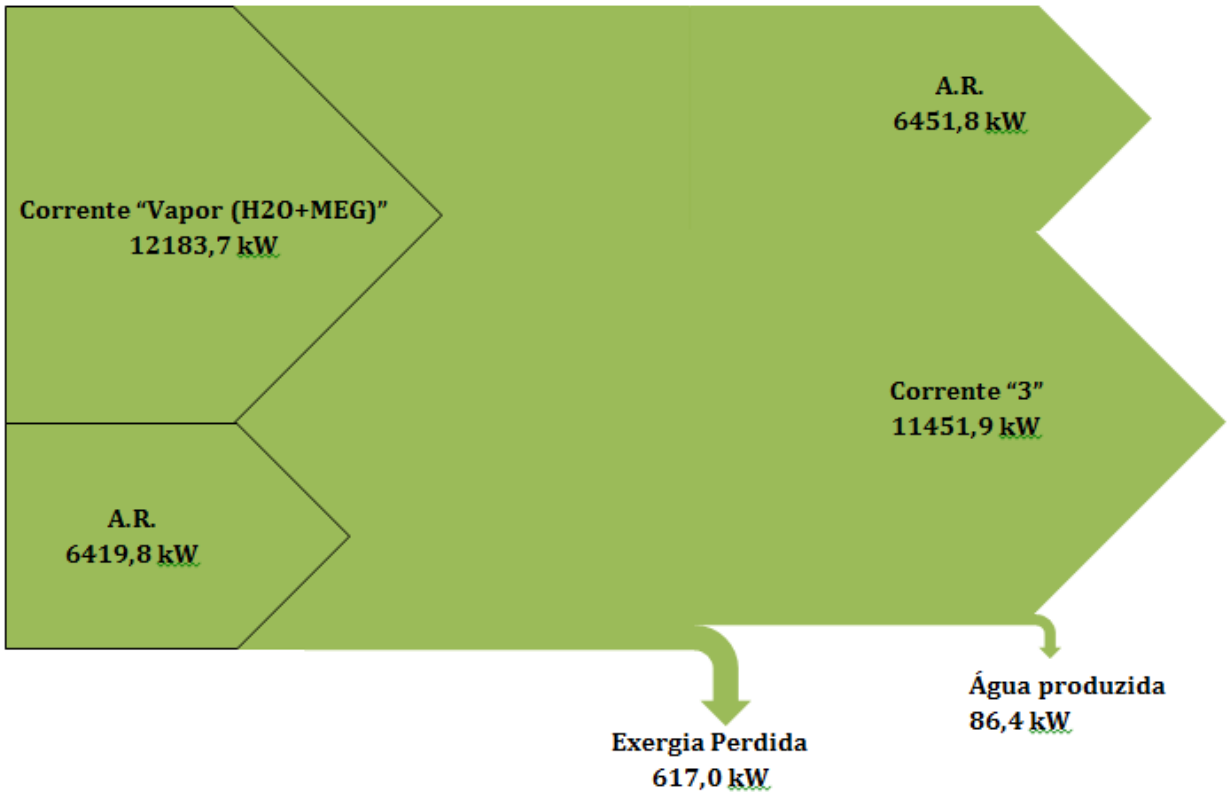

Figura 44 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #1

IV.3.1.3 – Processo *Slip-Stream*

A Análise Exergética para o Processo *Slip-Stream* é ilustrada nas tabelas seguintes e as correntes estão de acordo com o fluxograma da Figura 33 (Processo *Slip-Stream* sem sal).

Tabela 33 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-588753	11574,5
	A.R.1 in	3797	-285871	54,7	0,01788	-307762	5889,3
	A.R. 2 in	1390	-285871	54,7	0,01788	-307762	2156,0
	A.R. 3 in	279,4	-285871	54,7	0,01788	-307762	433,4
Saídas	Água para descarte	95,02	-284742	58,4	0,01809	-307762	147,9
	A.R. 1 out	3797	-284737	58,4	0,01809	-307762	5918,7
	A.R. 2 out	1390	-284737	58,4	0,01809	-307762	2166,7
	A.R. 3 out	279,4	-284737	58,4	0,01809	-307762	435,5
	Agua pura 2	12,69	-283693	61,7	0,01829	-307762	20,0
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-307762	9,1
	MEG Pobre	48,2	-390488	-67,9	0,04426	-1225777	11454,8

Tabela 34 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

Equipamento	Taxa de Exergia (kW)
Coluna de Destilação Atmosférica T-100	1451
Trocador de Calor SHE E-100	439,1
Compressor K-100	3,633
Bomba P-100	0,0289
Bomba P-101	0,7418

E para os principais equipamentos, tem-se:

Tabela 35 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-588753	11574,5
Saídas	Água pura	95,02	-239406	181,5	32,23	-307762	462,1
	Fundo	62,38	-360188	-20,3	0,03978	-1016889	11484,1

Tabela 36 – Análise Exergética de Correntes Materiais – *Flash-Evaporator* operando a Vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	2	31,19	-360188	-19,5	18,91	-1016889	5756,5
Saída	Vapor (H2O+MEG)	31,19	-309514	112,2	168,5	-1016889	5986,7

Tabela 37 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	Vapor (H2O+MEG)	31,19	-309514	112,2	168,5	-1016889	5986,7
	A.R. 2 in	1390	-285871	54,7	0,01788	-307762	2156,0
Saída	A.R. 2 out	1390	-284737	58,41	0,01809	-307762	2166,7
	Agua pura 2	12,69	-283693	61,7	0,01829	-307762	20,0
	3	17	-427595	-108,1	0,05741	-1608832	5730,3
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-307762	9,1

Tabela 38 – Eficiência Exergética para o Processo *Slip-Stream*

	Taxa de Exergia de Entrada (kW)	Taxa de Exergia de Saída (kW)	Taxa de Exergia Perdida (kW)	Eficiência (%)
Processo Slip-Stream	21947,8	20152,8	177,0	**91,02**
Coluna T-100	13025,6	11946,1	462,1	**88,17**
Vaso Flash	6195,6	5986,7	-	**96,63**
Coluna T-101	8146,3	7926,1	29,1	**96,94**

Da mesma forma, para validar os cálculos realizados, utiliza-se:

Tabela 39 – Validação dos Cálculos de Exergia

$\dot{W}^{LOST}$ (kW)	$\Delta\dot{B}$ (kW)	Diferença
1802,3	1795,0	0,41%

As figuras seguintes ilustram os Diagramas de Sankey relacionados a este processo.

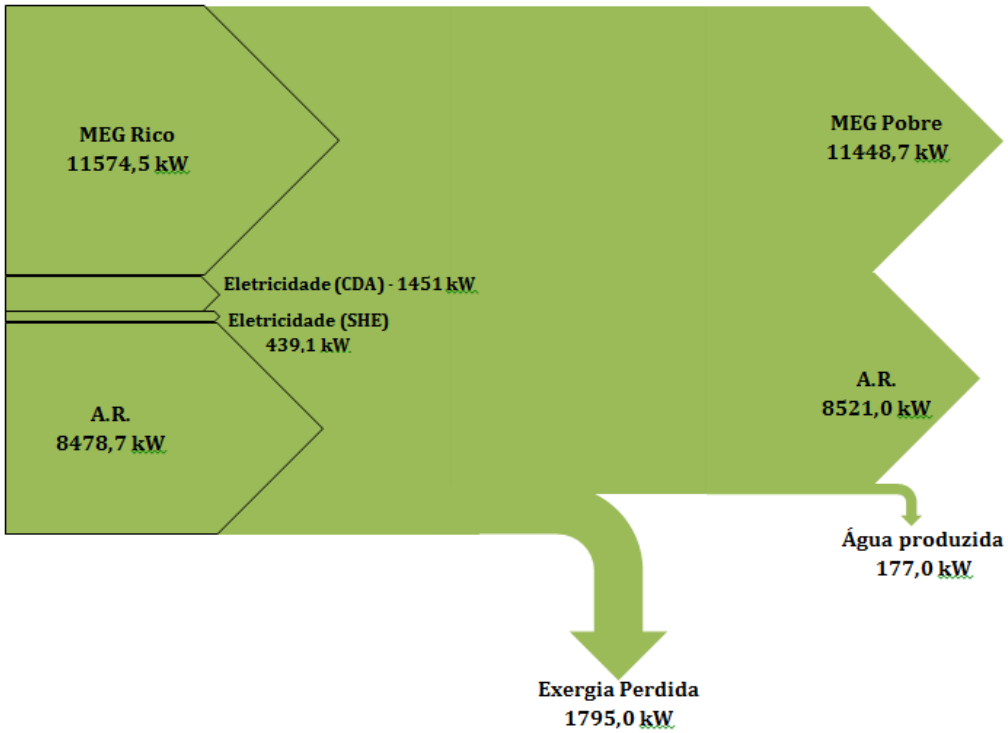

Figura 45 – Diagrama de Sankey para o Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

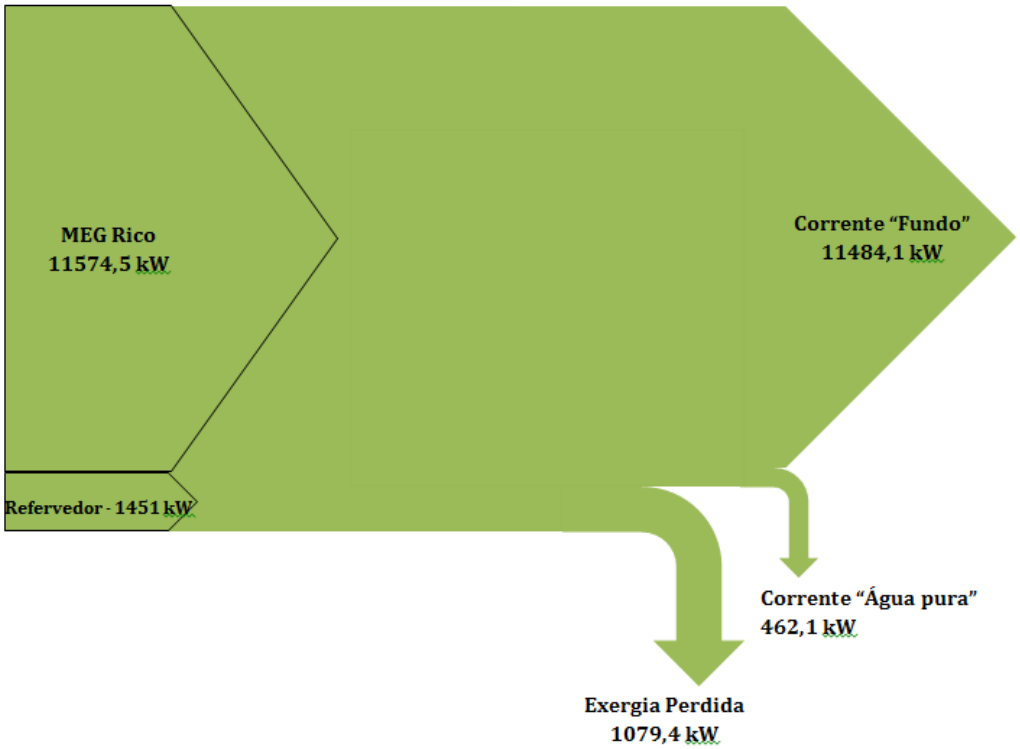

Figura 46 - Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

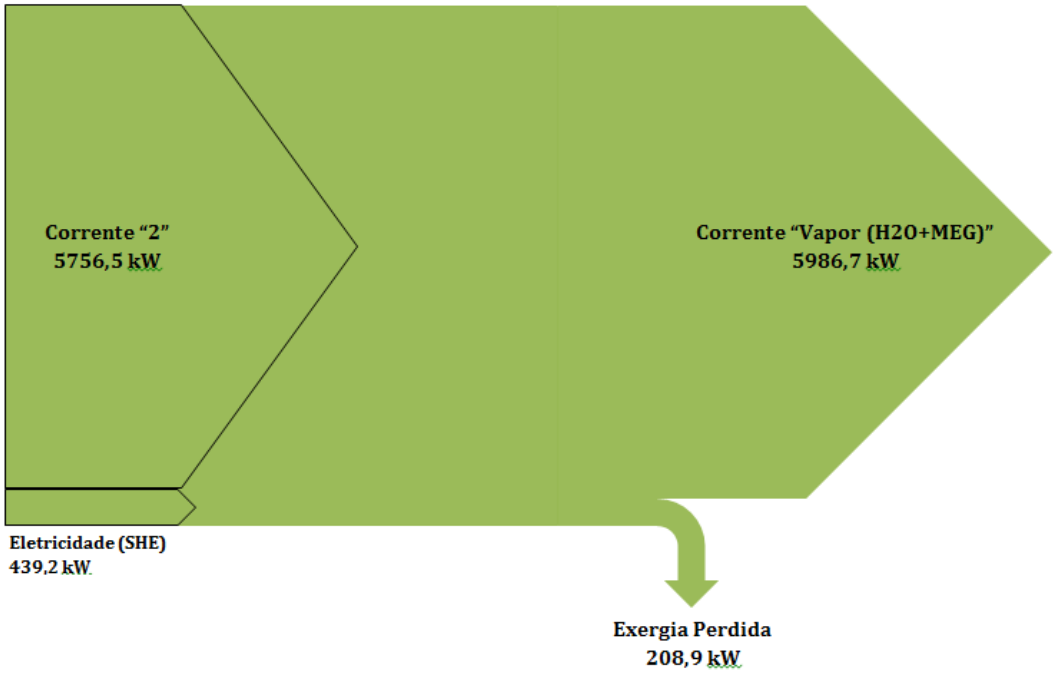

Figura 47 - Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a Vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

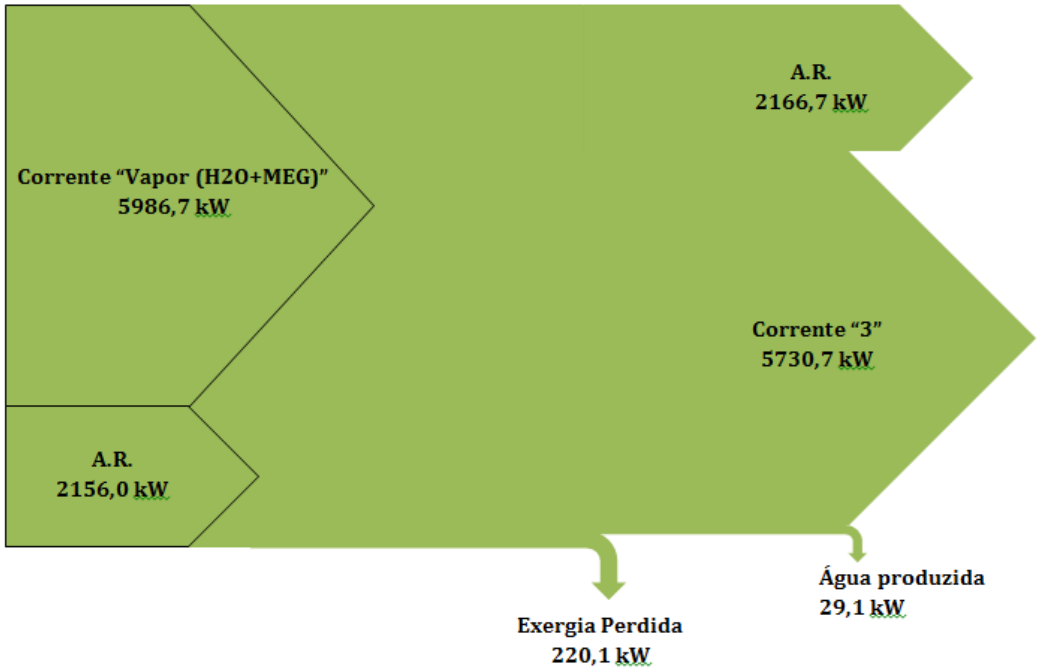

Figura 48 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #1

IV.3.2 – Abordagem #2

Para esta abordagem, primeiramente calculou-se, via HYSYS, μ_{MEG}^{0} conforme descrito em detalhes na Seção IV.2.2, com a construção do gráfico para melhor visualização.

Tabela 40 – Construção da Curva G Molar x X_{MEG} a 25ºC e 1atm

X_{MEG}	H (kJ/kmol)	S (kJ/kmol.K)	G Molar (kJ/kmol)
0	-285873	54,71	-302185
0,001	-286049	54,53	-302307
0,002	-286223	54,35	-302427
0,004	-286570	53,97	-302661
0,006	-286917	53,58	-302892
0,008	-287265	53,19	-303124
0,01	-287612	52,80	-303354
0,02	-289346	50,78	-304486
0,03	-291078	48,72	-305604
0,04	-292809	46,63	-306712
0,05	-294538	44,53	-307815
0,06	-296267	42,42	-308915
0,08	-299719	38,15	-311093
0,1	-303167	33,86	-313262
0,15	-311769	23,02	-318632
0,2	-320352	12,07	-323951
0,25	-328919	1,02	-329224
0,3	-337474	-10,10	-334463
0,35	-346019	-21,30	-339668
0,4	-354555	-32,57	-344844
0,45	-363084	-43,91	-349992
0,5	-371606	-55,33	-355109
0,6	-388634	-78,38	-365265
0,7	-405642	-101,80	-375290
0,8	-422633	-125,50	-385215
0,9	-439608	-149,80	-394945
1	-456569	-175,30	-404303

Calculou-se também G(x=0)=-302185 kJ/kmol e G(x=0,0001)=-302199 kJ/kmol, de forma que foi possível o cálculo da derivada numérica e consequentemente μ^0_{MEG}, cujo valor encontrado foi μ^0_{MEG} **=-442555 kJ/kmol**.

O gráfico da Figura 49 ilustra a Curva G Molar x X_{MEG} em azul e a reta tangente à curva em x=0 em laranja, prolongada até x=1, com sua interseção representando o potencial químico do MEG em diluição infinita (marcado em vermelho).

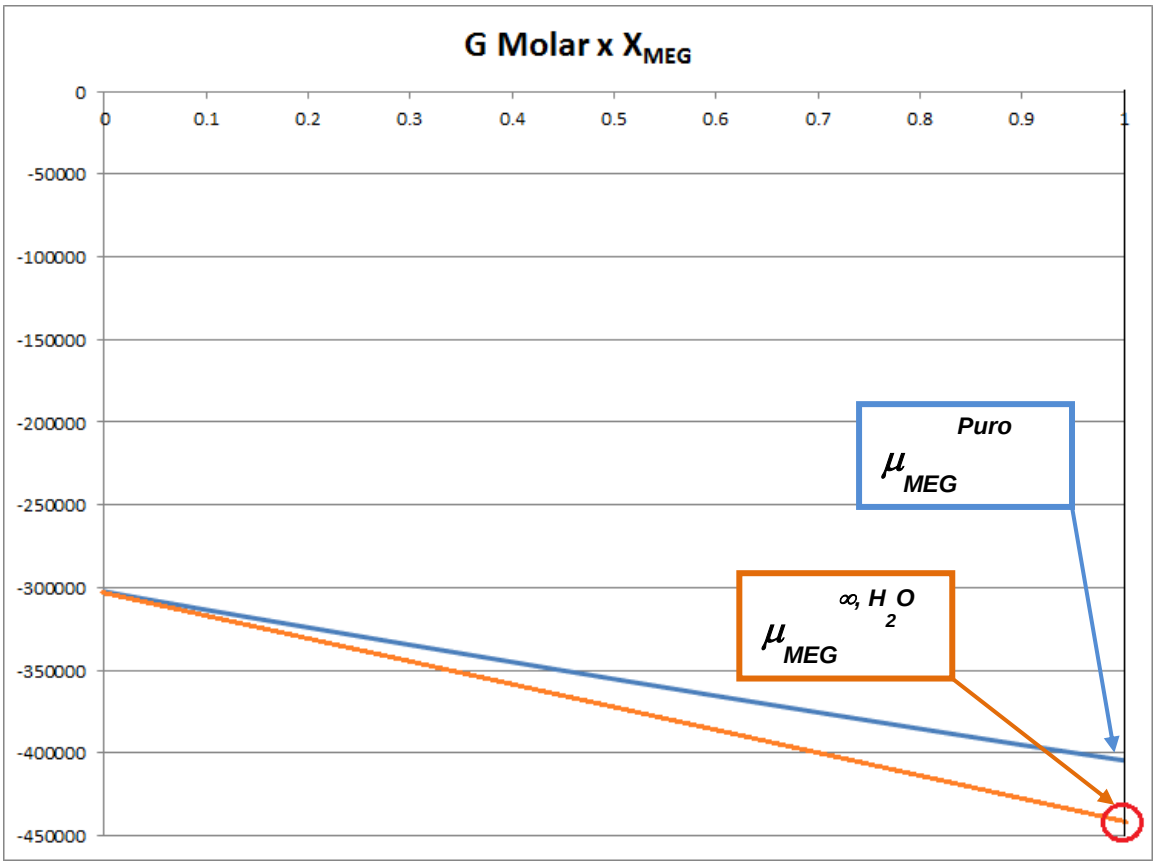

Figura 49 – Representação Gráfica de G Molar x X_{MEG} e de μ^0_{MEG}

IV.3.2.1 – Processo Tradicional

Os resultados para este processo são mostrados a seguir, realizados de forma análoga à Seção anterior.

Tabela 41 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo Tradicional, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-330357	276,8
	A.R.1 in	4515	-285871	54,7	0,01788	-302185	8,5
	A.R. 2 in	374,9	-285871	54,7	0,01788	-302185	0,7
Saídas	Água para descarte	113	-284742	58,4	0,01809	-302185	0,8
	A.R. 1 out	4515	-284737	58,4	0,01809	-302185	43,5
	A.R. 2 out	374,9	-284737	58,4	0,01809	-302185	3,6
	MEG Pobre	44,42	-399670	-80,2	0,04648	-402030	324,1

Tabela 42 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo Tradicional

Equipamento	Taxa de Exergia (kW)
Coluna de Destilação Atmosférica T-100	1685
Bomba P-100	0,7283

Tabela 43 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo Tradicional, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-330357	276,8
Saídas	Água pura	113	-239406	181,5	32,23	-302185	374,5
	Fundo	44,42	-390157	-55,1	0,04891	-402030	349,4

Tabela 44 – Eficiência Exergética para o Processo Tradicional

	Taxa de Exergia de Entrada (kW)	Taxa de Exergia de Saída (kW)	Taxa de Exergia Perdida (kW)	Eficiência (%)
Processo Tradicional	1971,5	372,1	0,8	**18,83**
Coluna T-100	1961,6	723,8	374,5	**17,81**

Tabela 45 – Validação dos Cálculos de Exergia

$\dot{W}^{LOST}$ (kW)	$\Delta\dot{B}$ (kW)	Diferença
1599,1	1599,5	0,02%

Tal diferença mínima valida a consistência termodinâmica das propriedades e indica que todos os cálculos de exergia foram realizados com sucesso.

A seguir, estão ilustrados os Diagramas de Sankey para este caso.

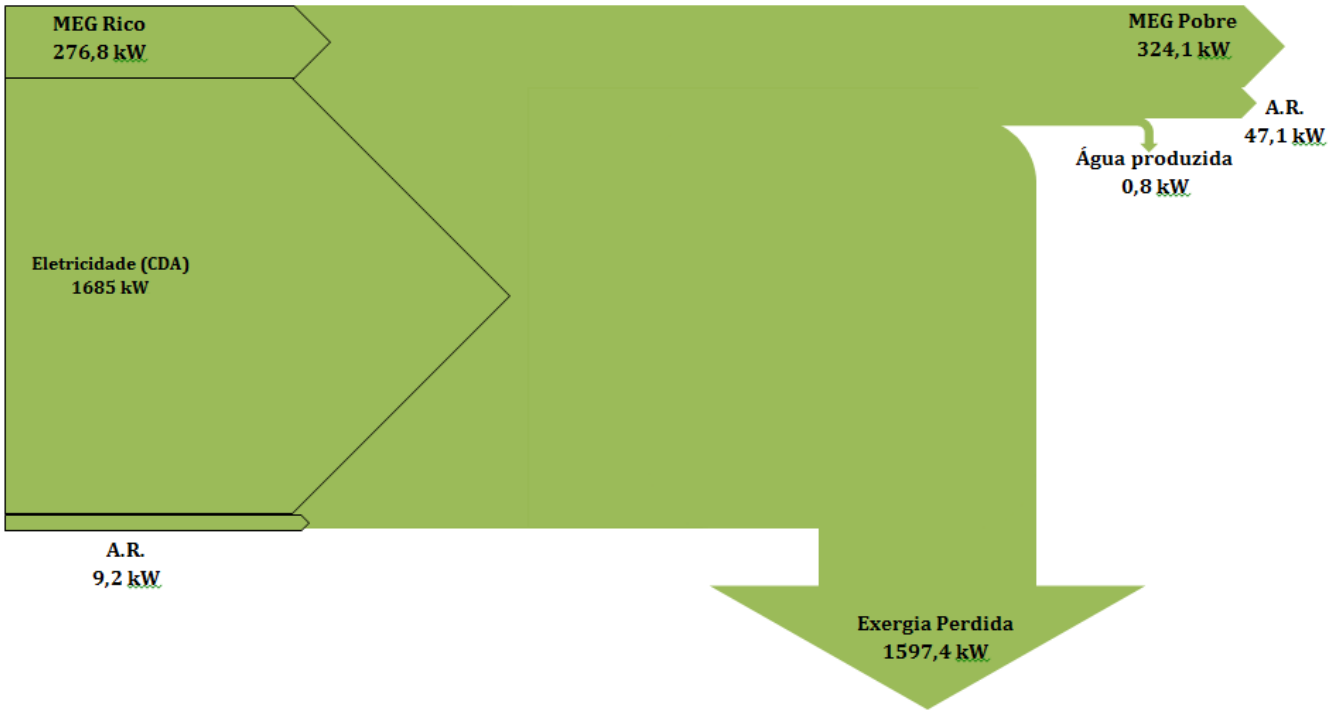

Figura 50 – Diagrama de Sankey para o Processo Tradicional, Abordagem #2

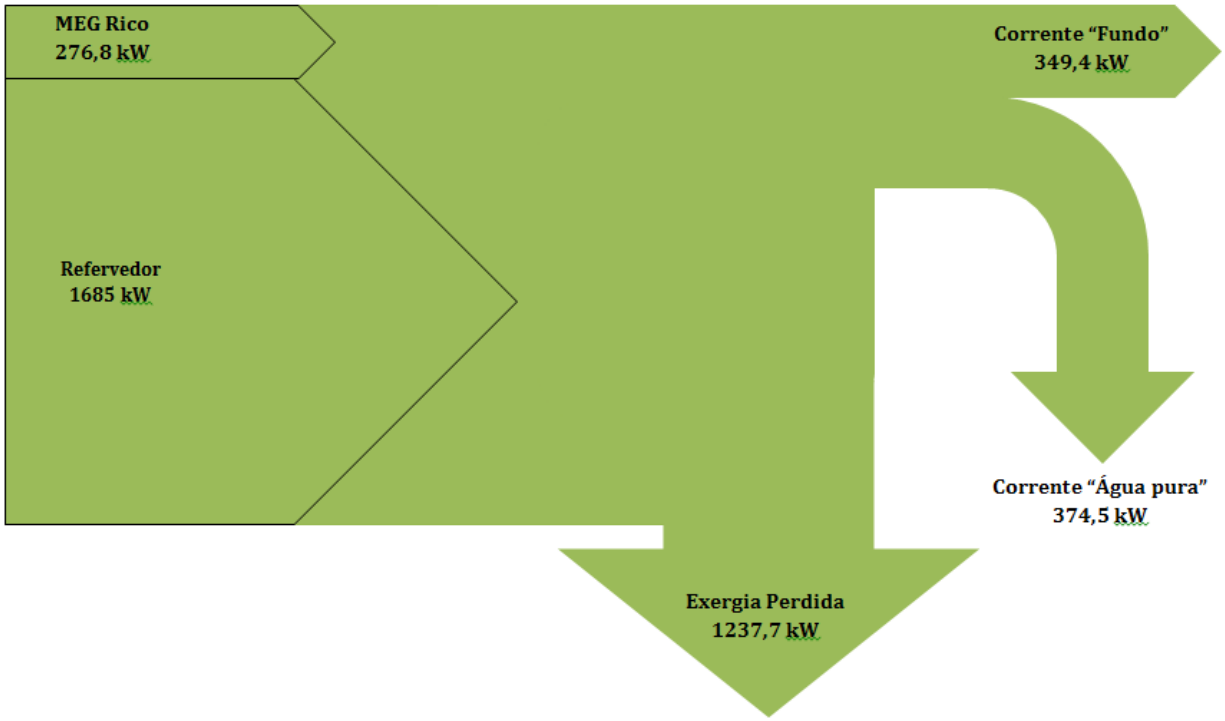

Figura 51 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Atmosférica do Processo Tradicional, Abordagem #2

IV.3.2.2 – Processo *Full-Stream*

Os resultados para o Processo *Full-Stream* são mostrados nas tabelas a seguir.

Tabela 46 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-330357	276,8
	A.R.1 in	2598	-285871	54,7	0,01788	-302185	4,9
	A.R. 2 in	4139	-285871	54,7	0,01788	-302185	7,8
	A.R. 3 in	94,25	-285871	54,7	0,01788	-302185	0,2
Saídas	Água para descarte	65	-284742	58,4	0,01809	-302185	0,5
	A.R. 1 out	2598	-284737	58,4	0,01809	-302185	25,0
	A.R. 2 out	4139	-284737	58,4	0,01809	-302185	39,9
	A.R. 3 out	94,25	-284737	58,4	0,01809	-302185	0,9
	Agua pura 2	49	-283693	61,7	0,01829	-302185	1,3
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-302185	6,8
	MEG Pobre	41,9	-406732	-89,7	0,04819	-408038	326,4

Tabela 47 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Full-Stream*

Equipamento	Taxa de Exergia (kW)
Coluna de Destilação Atmosférica T-100	1093
Trocador de Calor SHE E-100	1233
Compressor K-100	3,633
Bomba P-100	0,747

Tabela 48 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-330357	276,8
Saídas	Água pura	65	-239406	181,5	32,23	-302185	215,4
	Fundo	92,4	-334895	9,5	0,03279	-350191	320,3

Tabela 49 – Análise Exergética de Correntes Materiais – *Flash-Evaporator* operando a vácuo do Processo *Full-Stream,* Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	2	92,4	-334895	10,12	15,77	-350191	356,2
Saída	Vapor (H2O+MEG)	92,4	-286844	140,1	165,10	-350191	983,1

Tabela 50 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	Vapor (H2O+MEG)	92,4	-286844	140,1	165,10000	-350191	983,1
	A.R. 2 in	4139	-285871	54,7	0,01788	-302185	7,8
Saída	A.R. 2 out	4139	-284737	58,4	0,01809	-302185	39,9
	Agua pura 2	49	-283693	61,7	0,01829	-302185	1,3
	3	41,9	-404244	-82,6	0,04884	-408038	330,9
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-302185	6,8

Tabela 51 – Eficiência Exergética para o Processo *Full-Stream*

	Taxa de Exergia de Entrada (kW)	Taxa de Exergia de Saída (kW)	Taxa de Exergia Perdida (kW)	Eficiência (%)
Processo Full-Stream	2620,2	400,8	8,6	**14,97**
Coluna T-100	1369,6	535,7	215,4	**23,38**
Vaso Flash	1589,5	983,1	-	**61,85**
Coluna T-101	994,5	378,9	8,1	**37,28**

Da mesma forma, para validar os cálculos realizados, utiliza-se:

Tabela 52 – Validação dos Cálculos de Exergia

$\dot{W}^{LOST}$ (kW)	$\Delta\dot{B}$ (kW)	Diferença
2222,0	2219,4	0,12%

Novamente, foi verificada a consistência dos cálculos. Nas figuras seguintes estão representados os Diagramas de Sankey relativos a este processo.

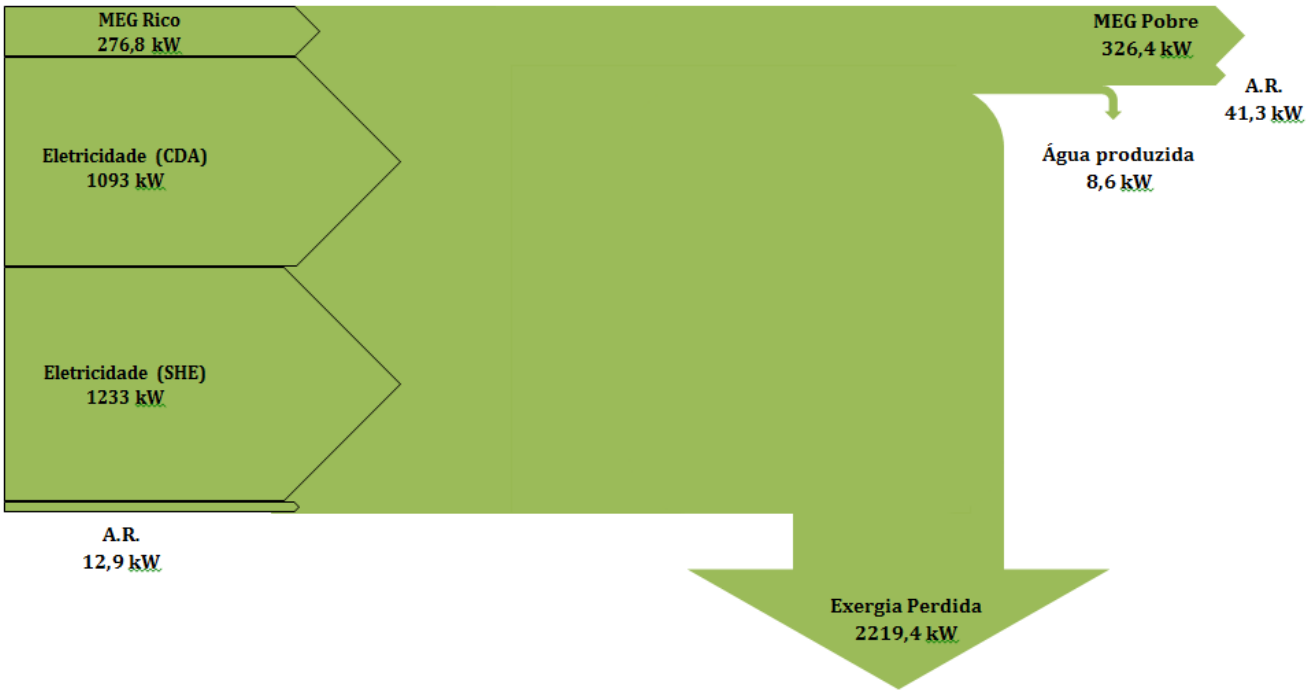

Figura 52 – Diagrama de Sankey para o Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

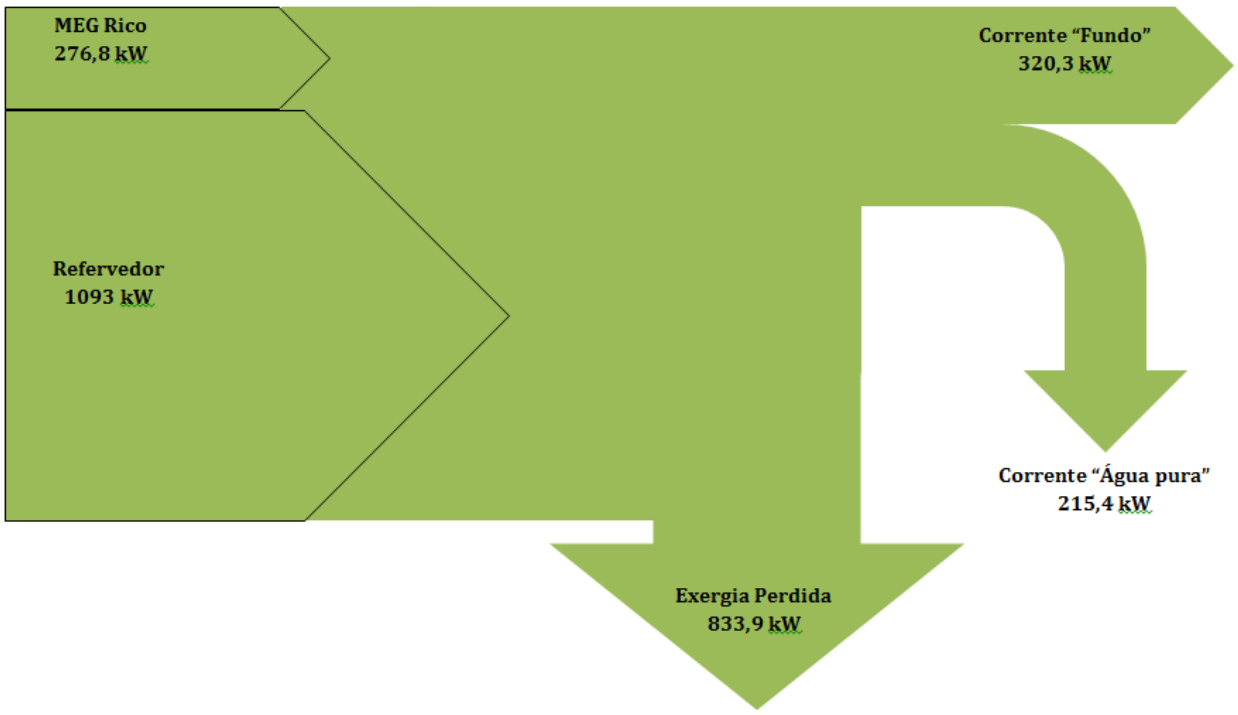

Figura 53 – Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

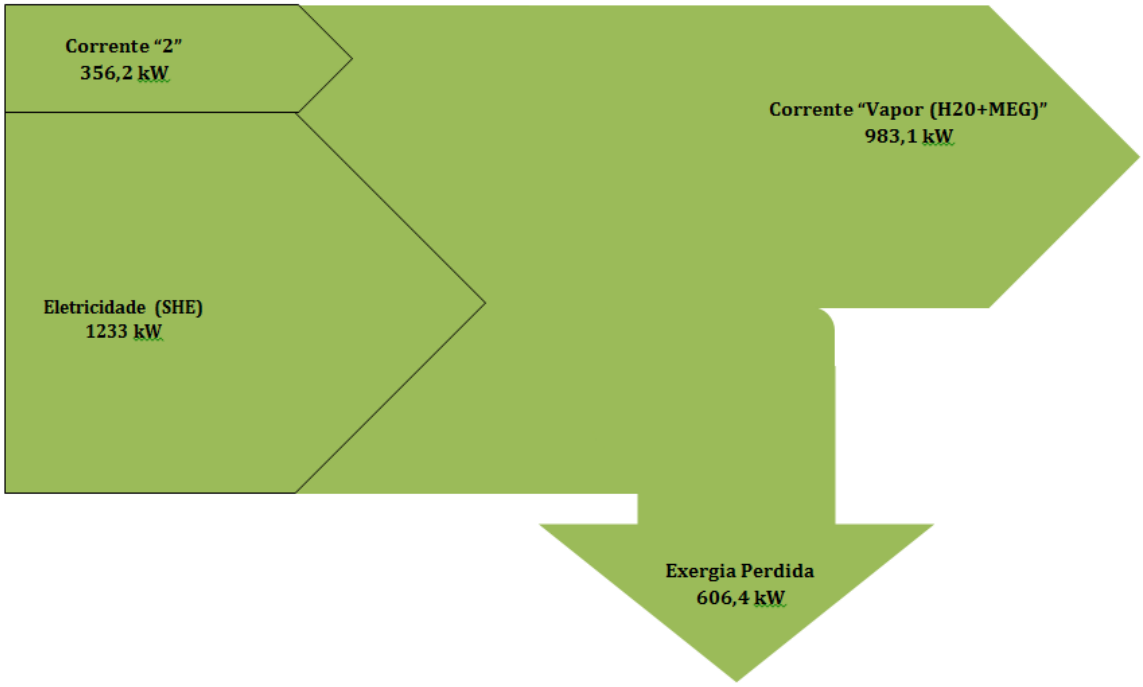

Figura 54 – Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a vácuo do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

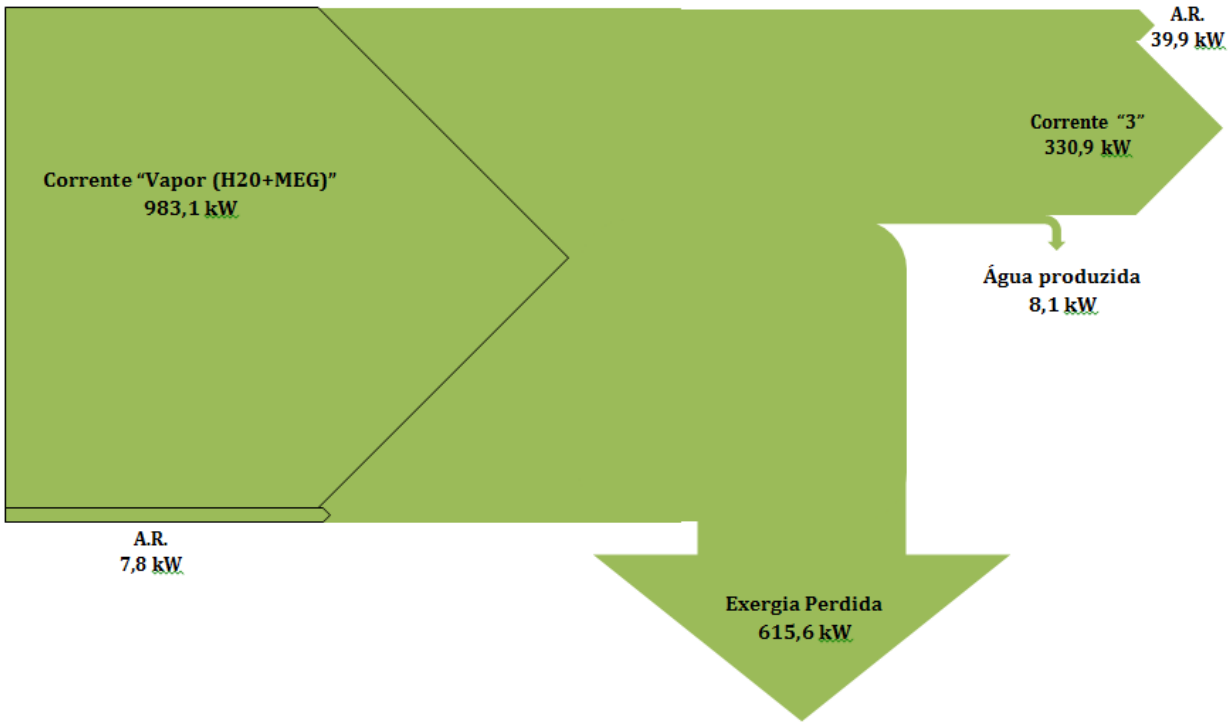

Figura 55 - Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Full-Stream*, Abordagem #2

IV.3.2.3 – Processo *Slip-Stream*

Para o Processo *Slip-Stream*, os resultados são expostos nas tabelas a seguir.

Tabela 53 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entradas	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-330357	276,8
	A.R.1 in	3797	-285871	54,7	0,01788	-302185	7,2
	A.R. 2 in	1390	-285871	54,7	0,01788	-302185	2,6
	A.R. 3 in	279,4	-285871	54,7	0,01788	-302185	0,5
Saídas	Água para descarte	95,02	-284742	58,4	0,01809	-302185	0,7
	A.R. 1 out	3797	-284737	58,4	0,01809	-302185	36,6
	A.R. 2 out	1390	-284737	58,4	0,01809	-302185	13,4
	A.R. 3 out	279,4	-284737	58,4	0,01809	-302185	2,7
	Agua pura 2	12,69	-283693	61,7	0,01829	-302185	0,3
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-302185	6,8
	MEG Pobre	48,2	-390488	-67,9	0,04426	-394225	321,3

Tabela 54 - Análise Exergética de Correntes de Energia Mecânica – Processo *Slip-Stream,* Abordagem #2

Equipamento	Taxa de Exergia (kW)
Coluna de Destilação Atmosférica T-100	1451
Trocador de Calor SHE E-100	439,1
Compressor K-100	3,633
Bomba P-100	0,0289
Bomba P-101	0,7418

Tabela 55 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-100 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	MEG Rico	157,4	-320480	11,9	0,02523	-330357	276,8
Saídas	Água pura	95,02	-239406	181,5	32,23	-302185	314,9
	Fundo	62,38	-360188	-20,3	0,03978	-373282	331,8

Tabela 56 – Análise Exergética de Correntes Materiais – *Flash-Evaporator* operando a vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	Entropia molar (kJ/kgmol)	Volume molar (m^3/kgmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kgmol)	Taxa de Exergia (kW)
Entrada	2	31,19	-360188	-19,5	18,91	-373282	180,3
Saída	Vapor (H2O+MEG)	31,19	-309514	112,2	168,5	-373282	410,5

Tabela 57 – Análise Exergética de Correntes Materiais – Coluna T-101 do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

	Corrente	Vazão Molar (kgmol/h)	Entalpia molar (kJ/kgmol)	**Entropia molar (kJ/kgmol)**	**Volume molar (m^3/kgmol)**	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ **(kJ/kgmol)**	**Taxa de Exergia (kW)**
Entrada	Vapor (H2O+MEG)	31,19	-309514	112,2	168,5	-373282	410,5
	A.R. 2 in	1390	-285871	54,7	0,01788	-302185	2,6
Saída	A.R. 2 out	1390	-284737	58,41	0,01809	-302185	13,4
	Agua pura 2	12,69	-283693	61,7	0,01829	-302185	0,3
	3	17	-427595	-108,1	0,05741	-432631	176,0
	Vapor a Patm	1,5	-232131	196,6	47,92	-302185	6,8

Tabela 58 – Eficiência Exergética para o Processo *Slip-Stream*

	Taxa de Exergia de Entrada (kW)	**Taxa de Exergia de Saída (kW)**	**Taxa de Exergia Perdida (kW)**	**Eficiência (%)**
Processo Slip-Stream	2181,8	381,8	7,8	**17,14**
Coluna T-100	1727,9	646,7	314,9	**19,20**
Vaso Flash	619,5	410,5	-	**66,27**
Coluna T-101	416,8	196,5	7,1	**45,44**

Da mesma forma, para validar os cálculos realizados, utiliza-se:

Tabela 59 – Validação dos Cálculos de Exergia

$\dot{W}^{LOST}$ **(kW)**	$\Delta\dot{B}$ **(kW)**	**Diferença**
1802,3	1800,1	0,12%

Novamente, a consistência dos cálculos foi validada e os Diagramas de Sankey para o Processo estão ilustrados nas figuras seguintes.

Figura 56 – Diagrama de Sankey para o Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

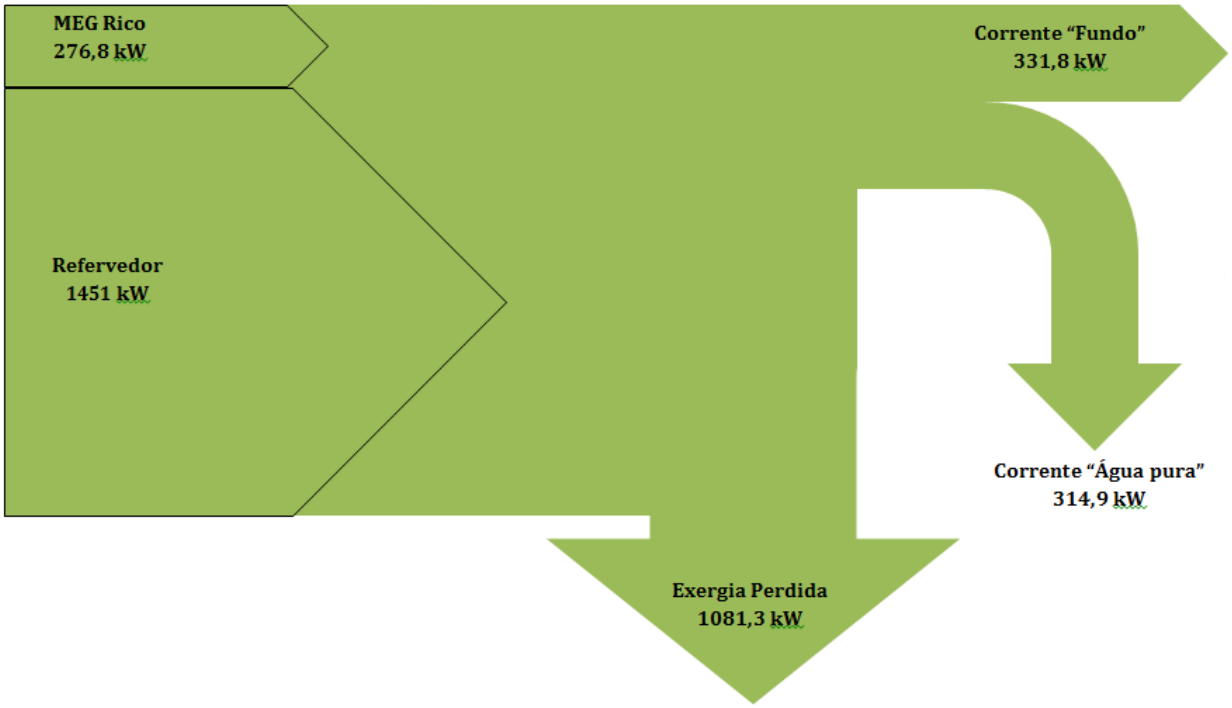

Figura 57 – Diagrama de Sankey para a Coluna Atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

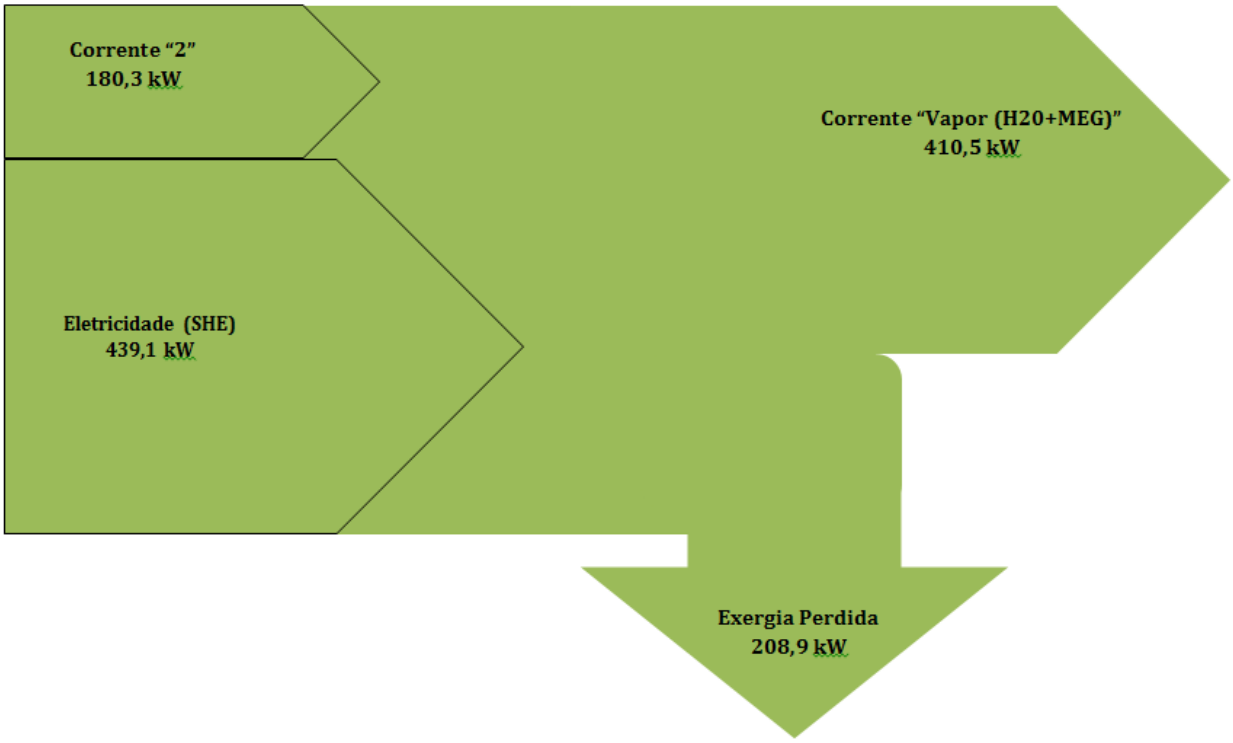

Figura 58 – Diagrama de Sankey para o *Flash-Evaporator* a vácuo do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

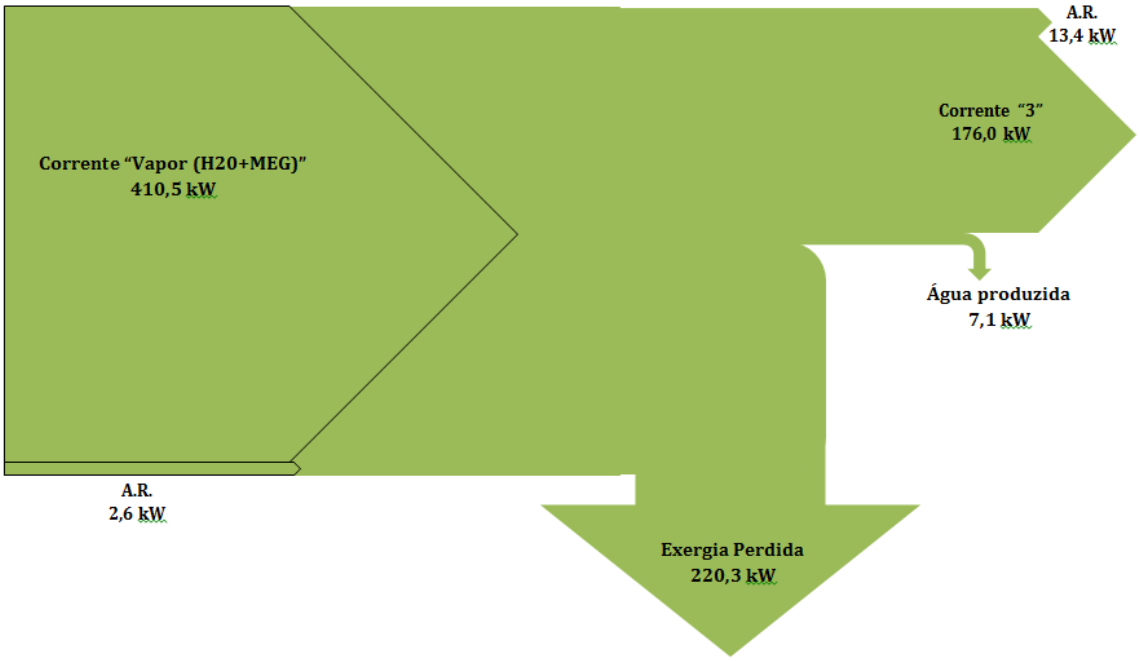

Figura 59 – Diagrama de Sankey para a Coluna de Destilação Sub-atmosférica do Processo *Slip-Stream*, Abordagem #2

IV.4 – Comparação entre os Resultados de Análise Exergética

Os resultados são resumidos na Tabela 60.

Tabela 60 – Eficiências Exergéticas (%) para os Processos

	Abordagem #1	**Abordagem #2**
Processo Tradicional	91,49	18,83
Processo *Full-Stream*	90,19	14,97
Processo *Slip-Stream*	91,02	17,14

Como pode ser percebido, as duas abordagens levaram a diferentes resultados. No entanto, em ambos os casos, o Processo tradicional se mostrou o mais eficiente, enquanto que o processo *Full-Stream* foi o de menor eficiência, e o processo *Slip-Stream* ocupou uma posição intermediária entre eles. Estes resultados estão de acordo com o esperado, já que o Processo Tradicional é o mais simples e, portanto, há apenas uma fonte principal de destruição de exergia (coluna de destilação) e consequentemente menos perdas associadas às irreversibilidades. E como o Processo *Full-Stream*, em comparação com o Processo *Slip-Stream*, trata um maior fluxo material e ainda produz um MEG Pobre mais concentrado (visto que o Processo *Full-Stream* é mais exigente quanto à concentração do MEG Pobre, geralmente por ser empregado em campos de alta severidade salina), consome mais energia elétrica como discutido na Seção III.3 e, portanto, apresenta maior destruição de exergia e consequentemente menor eficiência exergética.

Além disso, percebe-se também que a Abordagem #1 resultou em eficiências exergéticas muito altas (acima de 90%). Isto pode ser explicado pelo fato de que a exergia consiste na soma das exergias física e química. Como nesta abordagem o μ_{MEG}^{0} foi obtido via equilíbrio químico com as espécies presentes na atmosfera do ambiente, isto é, pela reação de combustão do MEG, seu valor é muito negativo. Isto, consequentemente, faz com que a exergia química das correntes de entrada e saída de MEG da planta MRU tenham grandes valores, que são próximos, uma vez que não há destruição de MEG nos processos. Ou seja, as taxas de entrada e saída de exergia

são próximas em termos absolutos. Isto é, como o MEG não é destruído ao longo dos processos, seu potencial para produzir trabalho relacionado à exergia química permanece quase inalterado, fazendo com que as correntes possuam baixa variação relativa de exergia e consequentemente valores de eficiência próximos a 100%.

Já a Abordagem #2, ao se obter μ_{MEG}^{0} a partir de um RAR de ar saturado em água em equilíbrio com MEG infinitamente diluído em água, representa um cenário mais próximo da realidade do MEG nos processos MRU. Logo, tal análise resultou em eficiências exergéticas mais baixas (o que é esperado) devido às grandes irreversibilidades dos processos, principalmente as relacionadas às colunas de destilação, já que, em geral, processos de destilação são grandes geradores de irreversibilidade associada aos processos de aquecimento e resfriamento.

Os Diagramas de Sankey elaborados para os Processos estudados mostraram que a maior parte da perda de exergia está relacionada às irreversibilidades das colunas de destilação atmosférica e sub-atmosférica, enquanto que, comparativamente, a exergia perdida nas correntes materiais de água produzida são baixas.

Além disso, ao observar-se as Tabelas da Análise Exergética dos Processos da Abordagem #1, nota-se que os valores de fluxo de exergia de água de resfriamento são muito maiores do que os obtidos para a Abordagem #2, causando pouco impacto na eficiência útil dos processos. Isto pode ser explicado pela própria definição das abordagens, já que, na Abordagem #1, a água só existe na forma gasosa presente na atmosfera, ou seja, as correntes de água de resfriamento (líquidas) estão em maior desequilíbrio com o ambiente do que no caso da Abordagem #2, em que o ambiente inclui água líquida em sua definição.

Por fim, diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que os cálculos de Análise Exergética se mostraram consistentes e coerentes.

Capítulo V – Conclusões

É inegável a necessidade de evitar a formação de hidratos na exploração e produção *offshore* de óleo e gás, principalmente em águas ultraprofundas, onde são encontradas condições propícias para a sua formação. Dentre as diversas alternativas de inibidores de hidratos, o MEG foi utilizado neste trabalho devido a diversas vantagens já citadas anteriormente, como sua alta recuperabilidade, bom impacto termodinâmico sobre a água e perdas desprezíveis. Por conseguinte, ao utilizar-se o MEG como inibidor de hidratos em ambiente *offshore*, é necessária a instalação de uma unidade de recuperação de MEG – MRU –, de modo a possibilitar o seu reuso. Os processos atuais para a recuperação de MEG se dividem principalmente em três: Processo Tradicional, Processo *Full-Stream* e Processo *Slip-Stream*.

As condições do(s) poço(s) em questão vão determinar qual o processo mais indicado para a unidade. No caso de haver taxas de água de formação baixas a intermediárias, o processo *Slip-Stream* é o mais indicado, enquanto que se forem observadas altas taxas de água de formação, o processo *Full-Stream* é o mais indicado. Já o Processo Tradicional, por não remover os sais e partículas presentes, é recomendado apenas para projetos de pouca envergadura e/ou de curto prazo e/ou exploratórios.

Ao se avaliar os processos existentes, é de grande importância estimar e comparar o consumo energético (térmico), por se tratar de uma planta em ambiente *offshore*, onde há limitações no fornecimento de energia. Neste contexto, também é importante o conhecimento de como varia a qualidade da energia em tais processos através da Análise Exergética, um procedimento criterioso com base nas Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica.

Quanto ao consumo energético, o Processo Tradicional apresentou o menor valor, enquanto que o Processo *Full-Stream* apresentou o maior valor e o Processo *Slip-Stream* ficou em uma posição intermediária. Esta análise foi realizada com e sem a presença de um componente salino nas simulações, de forma a avaliar o seu impacto nos resultados. Verificou-se que este não influenciou muito o consumo

térmico, o que tornou razoável desprezar a inclusão do sal para os cálculos de exergia feitos em seguida. A inclusão do componente NaCl na análise exergética seria temerária por duas razões: (i) A espécie NaCl é eletrólito forte e em altas concentrações traria problemas à estimação de propriedades termodinâmicas em geral mesmo com modelos comuns de eletrólitos como NRTL-eletrólitos; (ii) Propriedades termodinâmicas (*H, S*) estimadas para correntes contendo teores altos de NaCl poderiam trazer imprecisão à Análise Exergética para plantas MRU (incluindo o potencial RAR μ^{0}_{NaCl}).

Por fim, a Análise Exergética foi realizada por meio de duas abordagens diferentes para a definição RAR: (i) Abordagem #1: Considerando o RAR como o ar atmosférico ao nível do mar não saturado em água e com MEG em equilíbrio químico com as espécies da atmosfera; (ii) Abordagem #2: Considerando RAR como ar atmosférico saturado em umidade ao nível do mar e em equilíbrio com água líquida com MEG infinitamente diluído. Ambas as abordagens utilizam $T_0=298,15K$ e $P_0=1atm$.

A Abordagem #1 gerou resultados não muito condizentes com a realidade, visto que os cálculos de exergia foram baseados no fato de o potencial químico do MEG no RAR ser obtido por equilíbrio químico com as espécies presentes na atmosfera, isto é, por reação de combustão, o que não ocorre na prática, e que acaba por mascarar os resultados, já que o potencial de produzir trabalho (exergia) devido à combustão do MEG é muito alto e este predomina no termo de exergia total. Logo, uma vez que não há de fato combustão do MEG nos processos MRU, tal potencial fica praticamente inalterado ao longo do processo, gerando baixa perda relativa de exergia e, consequentemente, eficiências muito altas.

A Abordagem #2, por incluir o MEG na própria definição do RAR, não envolveu nenhuma reação química para sua formação, e assim seu cálculo de potencial químico no RAR esteve mais próximo do que ocorre nas correntes das plantas MRU. Consequentemente as irreversibilidades existentes puderam ter maior evidência e, assim, afetar de forma mais condizente o cálculo de eficiências, diferenciando melhor as tecnologias MRU.

Apesar da Abordagem #1 discriminar de forma pouco eficiente as tecnologias MRU, seus resultados foram coerentes, assim como os da Abordagem #2, visto que em ambos os casos o Processo Tradicional apresentou maior eficiência exergética, enquanto que o Processo *Full-Stream* apresentou menor eficiência, e o Processo *Slip-Stream* ficou em uma posição intermediária.

Tendo isso em vista, conclui-se que o Processo Tradicional é o que apresenta o menor valor de consumo energético e é o mais eficiente do ponto de vista termodinâmico. Todavia, deixa fortemente a desejar em termos de robustez e confiabilidade operacional em cenários de alta severidade salina e/ou de alta taxa de circulação de MEG e/ou em campos de longa vida operacional.

Entre os Processos *Full-Stream* e *Slip-Stream*, o primeiro apresenta maior consumo energético e menor eficiência exergética, enquanto que o segundo apresenta menor consumo energético e é mais eficiente do ponto de vista exergético. Apesar disso, indubitavelmente, o Processo *Full-Stream* é o de maior robustez, confiabilidade e mais recomendado para cenários de alta severidade salina. Já o Processo *Slip-Stream* possui uma grande vantagem que reside na flexibilidade de variação da fração de *Slip*. Isto é, ao longo da vida de produção de um campo, vazões, condições de salinidade, teor de água, etc. podem variar na carga de MEG rico. Estas incertezas podem ser acomodadas pela planta MRU através da flexibilidade extra oferecida pelo processo *Slip-Stream*. Isto constitui um diferencial ao *Slip-Stream* que pode ser uma enorme vantagem comparativa com respeito aos demais processos MRU que operam em cenários mais rígidos e, portanto, com menores opções para acomodar flutuações no quadro de carga de MEG rico. Assim, esta é a opção recomendada por este trabalho para a maioria dos casos MRU.

Também vale ressaltar que, no início da exploração do campo, a taxa de água de formação é baixa, mas conforme a maturação do campo ocorre, esta taxa tende a aumentar, acarretando em um aumento na fração "Slip" a ser tratada. Portanto, no início da exploração do campo, o consumo energético pelo processo *Slip-Stream* é ainda menor, visto que a fração "Slip" também é menor do que a prevista ao fim da vida do campo e, consequentemente, a sua eficiência exergética também é ainda maior no início da exploração.

Como sugestão para trabalhos futuros, podem-se citar:

- Investigar a sensibilidade dos processos e da Análise Exergética às condições de operação;
- Definir critérios de desempenho e otimizar os fluxogramas apresentados em termos de custo e/ou consumo energético e/ou *make-up* de MEG e/ou eficiência exergética.
- Comparar as Análises Exergéticas conduzidas para tecnologias MRU com as respectivas para processos de recuperação de outros agentes anti-hidrato como Metanol e Etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLLAHI-DEMNEH, F., MOOSAVIAN, M. A., OMIDKHAH, M. R., BAHMANYAR, H., Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation, Energy, Volume 36, 2011, pp. 5320-5327.

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

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

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

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

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

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

ANP. "Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural – Julho de 2014". 2014. Disponível em: <www.anp.gov.br/?dw=72068>. Acesso em: 13 out. 2014.

BAHMANPOUR A. M., HOADLEY A. e TANKSALE A. "Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes". Rev Chem Eng, 2014.

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

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

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

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

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

DE MEDEIROS, J.L. - "Exergy Analysis of Chemical Processes", Lecture Notes, PSE-Worshop, 2011, Angra dos Reis, Brazil.

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

DINCER, I.; ROSEN, M. A. Exergy: energy, environment, and sustainable development. Elsevier, 2007.

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

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

GATE. “Hydrates: Prediction, Mitigation & Remediation Techniques”. GAT2004-GKP-2012.02, Fevereiro, 2012. Pg. 1. Disponível em <http://www.gateinc.com/wp-content/uploads/2012/02/GAT2004-GKP-2012.02-Hydrates-Prediction-Mitigation-Methods-Remediation-Techniques-.pdf>. Acesso em 19 out. 2014.

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

GUPTA, N. "Overview of the Ormen Lange Project", Shell E&P, November 7, 2012. Disponível em: <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/lysark/LysarkGupta2012.pdf>. Acesso em 10 Fev. 2014

JAKYUNG K. , KYUCHUL S., E YUTAEK S. "Synergistic Hydrate Inhibition of Monoethylene Glycol with Poly(vinylcaprolactam) in Thermodynamically Underinhibited System". J. Phys. Chem. B, 2014, 118 (30), pp 9065–9075.

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

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

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

KANU, A., Al-Hajiri, N., Messaoud, Y., & Ono, N. (2014, January 19). Mitigating Hydrates in Subsea Oil Flowlines: Consider Production Flow Monitoring & Control. International Petroleum Technology Conference.

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

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

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

LATTA, T. M., SEIERSTEN, M. E., & BUFTON, S. A. "Flow Assurance Impacts on Lean/Rich MEG Circuit Chemistry and MEG Regenerator/Reclaimer Design." Offshore Technology Conference. Maio, 2013. OTC 24177.

MA, L., ALLWOOD, J. M., CULLEN, J. M., LI, Z., The use of energy in China: Tracing the flow of energy from primary source to demand drivers, Energy, Volume 40, 2012, pp. 174-188.

MORAN, M., SHAPIRO, H. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 5ed. John Wiley and Sons, 2006.

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;

NAZERI, M., TOHIDI, B., & CHAPOY, A. "An Evaluation of Risk of Hydrate Formation at the Top of a Pipeline". (1 Abr. 2014). Society of Petroleum Engineers.

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.

OLIVEIRA JR., S. Exergy: Production, Cost and Renewability Sao Paulo: Springer, 2013.

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

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

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

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

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

ROJAS, Silvia P. “Análise Exergética, Termoeconômica e Ambiental de um Sistema de Geração de Energia. Estudo de Caso: Usina termoelétrica UTE – Rio Madeira.” Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília. 2007.

SANDENGEN, K. “Hydrates and Glycol – MEG (Monoethylene Glycol) Injection and Processing. Disponível em <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/naturgass/lysark/LysarkSandengen2010.pdf>. Acesso em 10 fev. 2014

SEEREERAM, Shanta; Aker Process Systems AS., Aker Solutions. “MEG Regeneration – Separation Challenges”. 2009. Disponível em: <http://www.tekna.no/ikbViewer/Content/783302/04>. Acesso em: 10 fev. 2014.

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

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

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

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M., “Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química”, 7a Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007, p. 288-290.

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

STATOIL. “Hydrate Plugs – Still a Major Flow Assurance Challenge”. Flow Assurance Lecture em NTNU, 16 Abril 2012. Elaborado por Xiaoyun Li. Disponível em < http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/prosessering/gjester/LysarkLi2012.pdf> Acesso em: 19 out. 2014.

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

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

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

TSATARONIS, G. 1993. “Thermoeconomic Analysis and Optimization of Energy System”. Prog. Energy Combustion Science, vol. 19, pp. 227-257.

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

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

APÊNDICE A

Equações de Estado TST (Twu-Sim-Tassone) e regras de mistura utilizadas para a predição do equilíbrio de fase do Pacote de Glicóis:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+3b)(v-0{,}5b)} \tag{A.1}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[\frac{1}{2}(b_i + b_j \right] \tag{A.2}$$

$$a^* = b^* \left[\frac{a_{vdw}{}^*}{b_{vdw}{}^*} + \frac{1}{C_r}\left(\frac{A_0^E}{RT} - \frac{A_{0vdw}^E}{RT} - \ln\left(\frac{b_{vdw}}{b} \right) \right) \right] \tag{A.3}$$

$$\frac{A_{0vdw}^E}{RT} = \frac{A_{\infty vdw}^E}{RT} = C_1 \left(\frac{a_{vdw}{}^*}{b_{vdw}{}^*} - \sum_i x_i \frac{a_i{}^*}{b_i{}^*} \right) \tag{A.4}$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^n x_i \frac{\sum_j^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k^n x_k G_{ki}} \tag{A.5}$$