

## Controle de H<sub>2</sub>S (Sulfeto de Hidrogênio) e CO<sub>2</sub> (Dióxido de Carbono) em uma planta de produção da camada pré-sal Brasileira

Control of H<sub>2</sub>S (Hydrogen Sulfide) and CO<sub>2</sub> (Carbon Dioxide) in a Brazilian pre-salt layer production plant

Luis Felipe Dias Lopes<sup>I</sup>, Marcus Guedes<sup>II</sup>, Sandra Leonara Obregon<sup>III</sup>,  
 Steffani Nikoli Dapper<sup>IV</sup>, Adriane Fabricio<sup>V</sup>, Wesley Vieira da Silva<sup>VI</sup>

### RESUMO

O objetivo desta pesquisa é a otimização da operação da planta de amina em operação no FPSO Capixaba através de um estudo de caso. Utilizou-se a construção de gráficos de dispersão baseado em dados históricos para encontrar a concentração ideal em que o sistema opera com a melhor eficiência com relação a remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>, menor adição de amina e água tratada diariamente, resultando em uma economia na ordem 75,8% amina e 76,0% de água tratada mensalmente. Foi construído um modelo de regressão múltipla para estudo da relação entre a concentração de água/amina e a concentração de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. Obteve-se um total de amostras de 245 dias para concentração de amina e buscou-se uma equação que estimasse a sua relação com a concentração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Os resultados obtidos no modelo indicam uma boa relação nos estimadores estudados ( $R^2_{ajust.} = 0,8051$ ) e um erro padrão de 0,029.

**Palavras-chave:** Gás Natural. Planta de Amina. Camada Pré-sal. Regressão Múltipla

### ABSTRACT

The objective of this scientific research is to optimize the amine plant operation operating in FPSO Capixaba through a case study. It was used in the construction of scatter plots based on historical data to find the optimal concentration at which the system operates with better efficiency with respect to removal of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>, minor addition of amine and water treated daily, resulting in savings in order 75.8% amine and 76.0% of treated water monthly. A multiple regression model for the study of the relationship between the concentration of the water / amine and the concentration of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> was constructed. There was obtained a total of 245 days for samples amine concentration and testing was an equation that estimates its relationship with the concentration of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. The results obtained in the model indicate a good value in the studied estimators ( $R^2_{ajust.} = 0.8051$ ) and a standard error of 0.029.

**Key-words:** Natural gas. Amine Plant. Pre-salt Layer. Multiple Regression.

<sup>I</sup> Universidade Federal de Santa Maria, Brasil; e-mail: lflopes67@yahoo.com.br;

<sup>II</sup> SBM Capixaba Operações Marítimas Ltda. Brasil. e-mail: guedesks@yahoo.com.br;

<sup>III</sup> Universidade Federal de Santa Maria. Brasil. e-mail: sandraobregon12@gmail.com;

<sup>IV</sup> Universidade Federal de Santa Maria. Brasil. e-mail: stenikoli@hotmail.com;

<sup>V</sup> Universidade Federal de Santa Maria. Brasil. e-mail: adrianefabricio@yahoo.com.br

<sup>VI</sup> Universidade Federal de Santa Maria. Brasil. e-mail: wesvsilva@gmail.com



## 1 INTRODUÇÃO

A indústria brasileira caminha para um futuro promissor, devendo-se dedicar estudos e pesquisas em todos os setores que impulsionam tal desenvolvimento, sendo que passos fundamentais para um país que almeja a sustentabilidade e a autossuficiência energética é a busca por novas fontes de energia e tentar melhorar as já existentes (PANSEI, 2006). Nesta perspectiva, destaca-se que o Brasil obteve um avanço enorme ao descobrir e desenvolver tecnologias para explorar óleo e gás na camada pré-sal (PETROBRAS, 2011).

A exploração de petróleo na camada pré-sal (aproximadamente 1.500 metros de lâmina de água mais 6.000 metros abaixo do leito marinho) gera grande risco tanto para o meio ambiente, quanto para os profissionais envolvidos. Contudo, pode trazer muitos benefícios econômicos e danos mínimos ao meio ambiente se conduzido de forma correta (PETROBRAS, 2011). De acordo com Selley (1998), o petróleo é formado da decomposição de materiais vegetais e animais, que sob pressão e calor geram misturas de compostos constituídos majoritariamente por moléculas de carbono e hidrogênio, chamados de hidrocarbonetos que ao longo dos anos vêm sendo acumulados em reservatórios.

O gás natural (GN) é definido como o gás obtido de reservatórios naturais subterrâneos, e é composto por uma mistura em variáveis proporções de compostos gasosos, tanto de origem orgânica como inorgânica (TISSOTANDWELTE, 1984). Em geral o GN possui uma grande quantidade de metano juntamente com hidrocarbonetos pesados como etano, propano, isobutano, butano, etc. Além disso, possui uma grande quantidade de hidrocarbonetos como nitrogênio, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono (COSTA, 2010).

O gás natural antes de deixar a sua unidade produtora, deve se encontrar dentro das especificações comerciais, de acordo com a norma regulamentadora descrita na portaria 104 da Agência Nacional do Petróleo – ANP (Tabela 1), isento de componentes contaminantes, tanto de origem ácida como componentes inertes. A retirada de tais contaminantes se faz necessária por motivos de segurança, controle

de corrosão de equipamentos e tubulações, especificações de produto e para prevenir a formação de hidratos subaquáticos durante o transporte do gás via gasodutos (GASNET, 2011).

Entre os contaminantes do gás natural, o Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) e o Sulfeto de Hidrogênio (H<sub>2</sub>S) estão entre os principais contaminantes a serem removidos. O CO<sub>2</sub> por ser um gás ácido, possuir poder inerte e diminuído poder calorífico do gás natural e o seu conseqüente valor comercial e o H<sub>2</sub>S por ser um gás ácido perigoso para vida útil dos equipamentos envolvidos, devido ao seu alto poder corrosivo como em pequenas concentrações que pode causar a morte de seres vivos (ANP, 2018). Na Tabela 1, são demonstradas as especificações do gás natural.

Tabela 1 - Especificações do gás natural de acordo com a Portaria no. 104 da ANP

Característica	Unidade	Limites
Podes calorífico a 20°C e a 1 ATM	kWh/m <sup>3</sup>	9,72 a 11,67
Ponto de Orvalho a 1 ATM	°C	-45
Índice de Wobbe	kJ/m <sup>3</sup>	46,5 a 52,5
Metano - CH <sub>4</sub> , Mínimo	% Vol.	86
Etano - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , Máx.	% Vol.	10
Propano - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , Máx	% Vol.	3
Butano - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> e gases mais pesados	% Vol.	1,5
Oxigênio - O <sub>2</sub> , Máx	% Vol.	0,5
Sulfeto de Hidrogênio - H <sub>2</sub> S	PPM Vol.	4,5
Gases Inertes - N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> , Máx	% Vol.	4

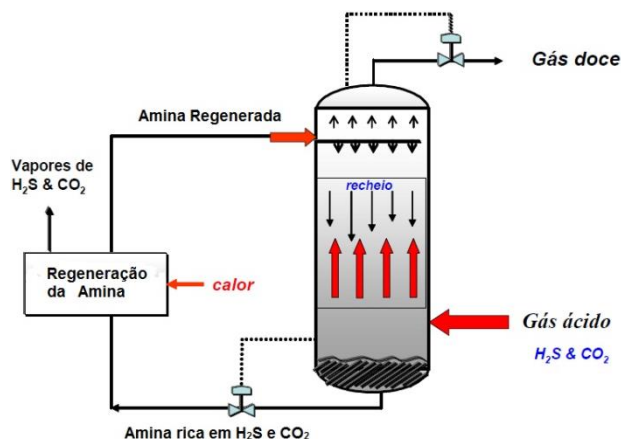
A injeção de produtos químicos durante o processo de tratamento do gás natural representa uma grande parcela dos custos de produção. Portanto, o melhoramento e otimização da utilização desses produtos representa uma grande economia para o setor petrolífero (LUNSFORD et al., 1994).

Tendo em vista este cenário supracitado, esta pesquisa pretende contribuir para diminuição do consumo de produtos químicos no processo de remoção de componentes ácidos do gás natural com a utilização de uma planta de amina. Para isso, o estudo foi realizado na Planta de Amina Capixaba em operação no FPSOs -

*Floating Production Storage and Offloading* (Unidade de Flutuante de Produção, Armazenamento e Transferência), pertencente à *SBM Offshore - Single Bouy Mooring* (Boia Simples de Amarração), fretado pela PETROBRAS e em produção na Bacia do Espírito Santo, campos petrolíferos de Cachalote e Baleia Franca.

Destaca-se que na maioria das plantas *offshore* (FPSOs), a remoção de componentes ácidos do gás é feita através de colunas contactoras (torres que promovem o contato entre gás e solvente), as chamadas plantas de Amina (Figura 1), em que o gás, a uma determinada pressão, é forçado a entrar em contato com um líquido solvente que faz a dissolução e remoção do H<sub>2</sub>S e do CO<sub>2</sub>.

Figura 1 - Ilustração de uma torre contactora de Amina



A concentração do solvente utilizado na planta de amina estudada é realizada com uma larga margem de segurança, o que representa o uso de uma grande quantidade de amina nova e conseqüente gasto financeiro com margem para diminuição. As aminas são compostos orgânicos nitrogenados obtidas através da substituição de um ou mais nitrogênios da amônia (NH<sub>3</sub>) por demais grupos orgânicos, possuindo em geral o nitrogênio como elemento central (CAMPBELL, 2012).

Dado ao exposto, esta pesquisa tem o intuito de otimizar o processo de remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> com a utilização de uma planta de amina em uma unidade FPSO. Utilizou-se os dados gerados do próprio processo os quais foram confrontados com o esperado do projeto pelo fabricante, sempre buscando a melhor resposta para

a problemática da pesquisa: Como tratar a mesma quantidade de gás natural com o mínimo custo diário?

É importante salientar que o resultado do estudo destina-se especificamente para avaliar e propor melhorias de processo para planta de remoção de  $H_2S$  e  $CO_2$  em operação no FPSO Capixaba. O método utilizado poderá servir como ferramenta para a implementação de melhorias em outras unidades FPSOs que tenham o sistema de tratamento de gás baseado em planta de aminas, visto que cada campo petrolífero tem as suas características próprias com relação composição do óleo e gás que produz.

Cabe destacar ainda, que o FPSO Capixaba é uma unidade petrolífera completa, capaz de produzir, armazenar, tratar e despachar óleo e gás, assim como tratar e injetar água e gás nos poços produtores.

## **2 GÁS E PROCESSOS ENVOLVIDOS NO SEU TRATAMENTO**

O gás natural é uma mistura em variáveis proporções de compostos gasosos tanto de origem orgânica como inorgânica (TISSOT; WELTE, 1984). O grupo de natureza orgânica, cerca de 90% do volume do GN, são formados por propano ( $C_3H_8$ ), etano ( $C_2H_6$ ), metano ( $CH_4$ ), iso-butano ( $C_4H_{10}$ ), n-butano ( $C_4H_{10}$ ), iso-pentano ( $C_5H_{12}$ ), n-pentano ( $C_5H_{12}$ ), hexanos ( $C_6H_{14}$ ).

Já a outra porção de compostos inorgânicos é representada principalmente por dióxido de carbono ( $CO_2$ ), sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), e nitrogênio ( $N_2$ ). (LAWSON et al., 1976). Como o foco da pesquisa é o tratamento de GN baseado na remoção de  $H_2S$  e  $CO_2$ , será contemplado apenas estes dois compostos químicos.

### **2.1 Sulfeto de Hidrogênio ( $H_2S$ )**

Esse componente é responsável pela acidificação do GN, fazendo parte do grupo dos mais perigosos gases presentes no meio industrial (TABOREK. et al., 1972). O  $H_2S$  torna-se mais perigoso por ser um gás incolor, inflamável e somente identificado através do olfato, se em concentrações muito baixas, algo em torno de 1

ppm pelo característico cheiro de “ovo estragado”. Em concentrações maiores o H<sub>2</sub>S paralisa o nervo olfativo tornando-o detectável somente através de equipamentos medidores apropriados. Por exemplo, uma pessoa respirando um ar contaminado com uma concentração acima 50 ppm de H<sub>2</sub>S por mais de dois minutos provavelmente será levada a morte. Outros valores com o grau de periculosidade da exposição ao H<sub>2</sub>S estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Efeitos a exposição humana ao H<sub>2</sub>S

Efeito	Proporção	Causas
Baixo	0 - 10 ppm	Irritação nos olhos, nariz e garganta.
Médio	10,1 - 50 ppm	Dor de cabeça, tontura, náusea e vômito, tosse e dificuldade em respirar.
Alto	50,1 - 200 ppm	Crise respiratória, dificuldade de visão, convulsão, coma e morte.

Além de prejudicial à saúde o H<sub>2</sub>S pode causar estresse mecânico em tubulações e equipamentos de metal, levando a falhas mecânicas dos mesmos ao longo do tempo (VME PROCESS, 2011).

## 2.2 Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

Este composto também é conhecido como gás ácido, assim como o H<sub>2</sub>S. Todavia, o CO<sub>2</sub> não é um gás inflamável e não causa tantos danos aos equipamentos envolvidos (MAINIERI et al., 1985). A remoção do CO<sub>2</sub> ou a sua redução para níveis aceitáveis (valores aplicáveis entre 0 e 0,25 moles) é algo indispensável no início da trajetória do GN até chegar ao consumidor final (BRASIL, 2002). O CO<sub>2</sub> é um gás inerte e em grandes concentrações reduz o poder calorífico do GN, até valores inaceitáveis comercialmente (AMARAL, 2009).

## 2.3 Tratamento do gás natural

O tratamento do gás natural é relatado por Younger (2004, p. 17) de uma forma simples e abrangente: o gás natural para ser cotado e vendido, não possui uma

composição química específica, porém deve atender a certas especificações, tais como a remoção de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ), todos os líquidos presentes, tais como a água e hidrocarbonetos livres.

Um dos métodos de remoção de  $CO_2$  e  $H_2S$  mais utilizados é através da absorção por remoção química, que possui uma grande vantagem por apresentar uma reação imediata aumentando assim a taxa de absorção (CAMPBELL, 2012).

As plantas de remoção de  $CO_2$  e  $H_2S$  instaladas em FPSOs geralmente utilizam como reagente de remoção química um composto de amina. A utilização de aminas solventes para remoção de  $H_2S$  e  $CO_2$  vem sendo cada vez mais discutido na indústria *offshore*. Autores como Polasek e Bullin (1984), Polasek et al. (1992), Okimoto (1993), Polasek et al., (1983) têm defendido a sua utilização e selecionado melhores aminas para cada tipo de aplicação, soluções de amina diluída em água e melhores configurações para plantas de amina. Todos esses autores reconhecem a importância em se conhecer o processo e classificar o tipo correto de solvente, com aumento significativo da eficiência da planta de amina.

Lunsford e Bullin (2006) desenvolveram pesquisas sobre a aplicação de um "mix" de compostos de amina desenvolvendo assim as aminas seletivas. As aminas seletivas têm a capacidade de se adaptarem ao tipo de necessidade de cada planta, levando-se em consideração uma maior presença de  $CO_2$ ,  $H_2S$ , disponibilidade estrutural e financeira. A sua utilização vem aumentando rapidamente, apoiada no forte argumento de maior eficiência com relativo menor investimento (CAMPBELL, 2006).

Dentre os tipos de aminas, as chamadas aminas primárias monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA), não oferecem seletividade em condições normais de operação, apresentando uma maior absorção de  $CO_2$  ao  $H_2S$  (LUNSFORD; BULLIN, 1994), as aminas secundárias e terciárias consideradas aminas seletivas, dimetilamina (DMA), metildietanolamina (MDEA) e metildietanolamina ativada (MDEA Ativa), apresentam uma melhor eficiência tanto na remoção dos gases ácidos, quanto oferecendo uma maior maleabilidade em relação a pressões e temperaturas de operação da planta de amina (KOHL; NIELSEN, 1985).

A escolha do tipo de amina a ser utilizada em cada processo deve ser feita de acordo com a composição do gás, características e disponibilidades estruturais do processo e é claro disponibilidade financeira (LARS ERIK OI, 2007). É uma etapa indispensável na fase de bancada, pois depende do tipo de amina todo o projeto e dimensionamento dos equipamentos, com o intuito de minimizar custos operacionais, como com a circulação do solvente, concentração da amina, problemas de corrosão e perda de produto químico e água (STRAZISAR et al., 2000). A Tabela 3 ilustra um comparativo entre as aminas solventes disponíveis comercialmente, a serem levadas em consideração no momento da escolha do solvente a ser utilizado em uma planta de amina.

Tabela 3 - Comparativo entre os tipos de e Aminas Solventes disponíveis comercialmente

Solvente	MEA	DEA	DGA	MDEA	MDEA Ativada
Remoção de CO <sub>2</sub>	Muito Alto	Alto	Alto	Médio	Alto
Remoção de H <sub>2</sub> S	Muito Alto	Muito Alto	Muito Alto	Alto	Alto
Necessidade de Temporizador	Alto	Médio	Alto	Baixo	Baixo
Concentração da Amina	15 a 25 %	30 a 40%	50 a 60%	35 a 50%	35 a 50 %
Perda por Vapor	Alto	Baixo	Médio	Médio	Médio
Valor do Solvente	Baixo	Baixo	Médio	Médio	Alto

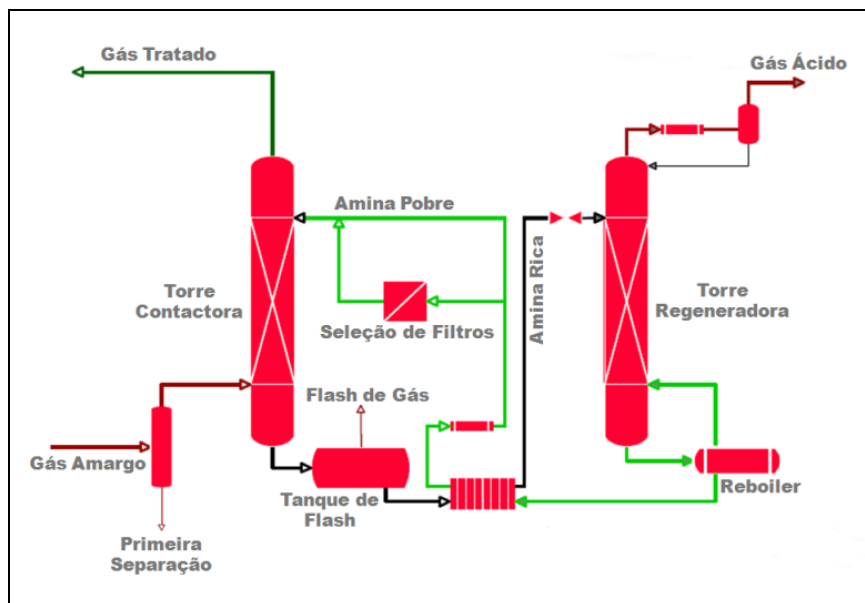
Ver-se-á ao longo do trabalho que a amina seletiva escolhida e alvo da pesquisa é a MDEA ativada, por se adaptar melhor as condições presentes no FPSO Capixaba.

### 2.3.1 Planta de amina

O processo de tornar o gás doce em uma planta de amina por torre contactora tem se mostrado muito usual e vantajoso, visto que é um método relativamente simples e eficiente (LARS ERIK OI, 2007). Na Figura 2 será descrito o modo como o gás passa de ácido para doce e o processo de regeneração do solvente dentro de uma planta de amina.



Figura 2 - Desenho esquemático de uma planta de amina



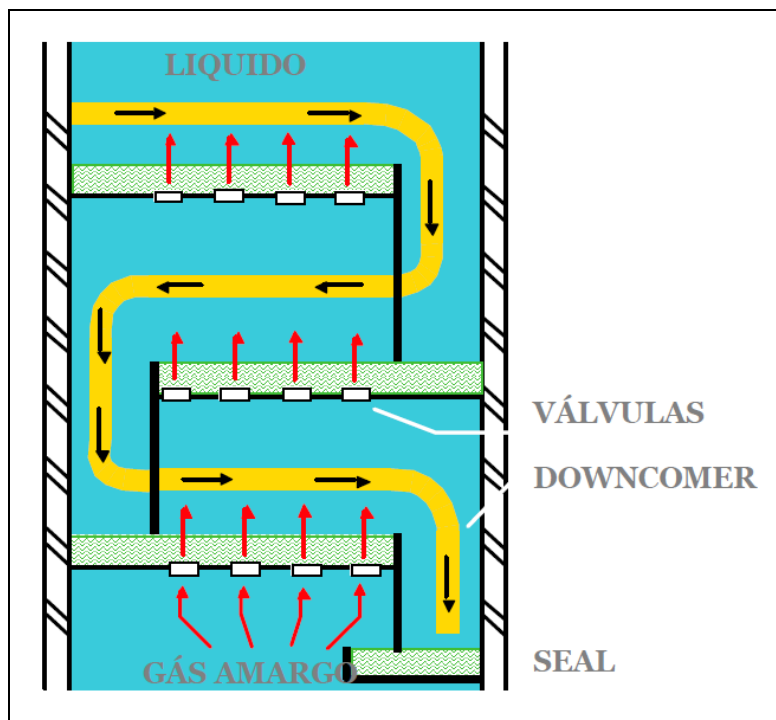
Para melhor ilustrar o processo de remoção de componentes ácidos do GN, o processo será explicado a seguir, baseado no próprio fabricante VME Process (2011).

Primeiramente o gás amargo ou o gás contendo componentes ácidos -  $H_2S$  e  $CO_2$  é forçado a uma pressão na ordem de 18 bars através de um vaso de separação de entrada, onde emulsões são removidas. É importante essa primeira remoção para evitar formação de espuma, dificultando o contato entre solvente e gás podendo resultar em um gás fora das especificações e normas vigentes, e também promover a perda de solvente.

Após o gás entra na torre contactora pela parte inferior sobre a mesma pressão (18 bar) e baixa temperatura, é forçado a entrar em contato com o solvente através das várias camadas de absorção. A amina "pobre" (amina livre de componentes ácidos) entra na torre contactora pela parte superior, como o apresentado na Figura 2. Tanto o gás quanto a amina solvente dentro da torre contactora passam por várias camadas de absorção como o ilustrado na Figura 3. Após a remoção dos componentes ácidos do gás (gás doce), sai pela parte superior da torre onde um analisador de concentração de  $H_2S$  e  $CO_2$  confirmará se o mesmo encontra-se dentro ou fora das especificações, pronto para ser pressurizado, desidratado e exportado via gasoduto para refinarias. A amina então se encontra "rica" com  $CO_2$  e  $H_2S$ , sendo

removida pela parte inferior da torre onde iniciará o processo de regeneração da amina para que a mesma possa retornar a torre contactora e novamente efetuar a remoção do gás ácido.

Figura 3 - Ilustração do caminho percorrido pelo gás dentro da torre contactora, promovendo o maior contato possível entre gás e solvente



Logo após deixar a torre contactora a amina rica, vai para o tanque de remoção de hidrocarbonetos (tanque de *flash*) onde a pressão da amina que se encontra na ordem de 2 bar é elevada a 6 bar, promovendo uma separação dos hidrocarbonetos presentes. Os hidrocarbonetos por serem menos densos que a amina formam uma fina camada que é removida pela parte superior do tanque. Essa remoção é importante para manter a qualidade da amina dentro do sistema, evitando também a formação de espuma.

A amina rica após passar pelo tanque de remoção de hidrocarbonetos passa através de um trocador de calor onde ganha temperatura da amina pobre vinda da torre regeneradora. Essa troca de calor se faz necessária, pois a amina vinda da torre

regeneradora está com uma temperatura muito elevada para voltar à torre contactora, em contra partida a amina rica precisa ganhar temperatura para promover a liberação do  $H_2S$  e  $CO_2$  dentro da torre regeneradora.

A amina rica vinda do trocador de calor entra no topo da torre regeneradora, e é forçada a descer passado por um caminho inverso ao da torre contactora, onde agora o contato se dá entre amina rica e vapores de água a alta temperatura, promovendo a reação de separação do  $H_2S$  e  $CO_2$  da amina. O gás ácido é removido pelo topo da regeneradora, onde é resfriado e liberado no topo do queimador do FPSO. Na base da regeneradora está o Reboiler, que é responsável por fornecer a alta temperatura necessária para que a reação dentro da regeneradora ocorra.

Depois de regenerada, a amina passa novamente pelo trocador de calor, porém com o objetivo de perder temperatura para que possa retornar a torre contactora. Com a temperatura reduzida, a amina pobre passa por uma filtração para que seja retirada alguma impureza carregada do processo, com o objetivo de manter a qualidade e propriedades da amina. Estando a amina agora “pobre” pronta para um novo ciclo de remoção/regeneração partindo da torre contactora.

## 2.4 Processo de remoção química envolvido

A absorção em processo de remoção de  $H_2S$  e  $CO_2$  envolve o princípio de transferência de uma substância do estado gasoso para o líquido devido à solubilidade entre ambos e a diferença de concentração. Nesse processo, o material removido reage quimicamente com a amina (substância solvente) (MENDIETA, 2011).

No processo de absorção entre uma substância solvente e um gás absorvido, pode o líquido ser ou não regenerável e reaproveitável (WELTY et. al., 1984). Ressalta-se que o processo de absorção de  $H_2S$  e  $CO_2$  com a utilização de amina tem se demonstrado economicamente vantajoso no meio *offshore*, porém apresenta inúmeras dificuldades operacionais. Entre elas está a corrosão de equipamentos envolvidos (KOHL et al., 1997), a degradação e perda da amina com a necessidade de

inserção de amina nova no sistema e a perda excessiva de água que é carregada juntamente com o gás ácido para o queimador no FPSO (STRAZISAR et al., 2000).

A amina seletiva escolhida para operação no FPSO Capixaba é a Metildietanolamina ativada – MDEA, devido ao fato que ela necessita de uma baixa pressão de vapor para sua regeneração; baixo calor de reação com gases ácidos; alta resistência à degradação; e o mais importante que foi levado em consideração quando da escolha, foi a alta seletividade na absorção de H<sub>2</sub>S na presença de CO<sub>2</sub>.

#### **2.4.1 Reação química envolvida no processo de remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> com a utilização de MDEA Ativada.**

A química de tornar o gás doce com o uso de MDEA ativada é baseada na reação causada pelo solvente quando em contato com o gás a ser tratado (VME PPROCESS, 2011). Quando o gás rico em componentes ácidos é forçado a entrar na torre contactora sob pressão e baixa temperatura, o H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> contidos no gás criam em contato com a amina um sal fraco, que é convertido em H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> livres quando exposto a pressão na ordem de 18 bar e baixa temperatura, condição esta encontrada no interior da torre regeneradora (DOW, 2012).

Segundo Dow (2012), a concentração de solvente e água para o projeto do FPSO Capixaba deve estar entre 49% e 52%, para que as seguintes reações ocorram completamente no interior da torre contactora:

- Remoção do H<sub>2</sub>S:

Passo 1: H<sub>2</sub>S (gás) → H<sub>2</sub>S (Solução) (reação rápida)

Passo 2: H<sub>2</sub>S (Solução) + MDEA → MDEA\* H<sub>2</sub>S (reação rápida)

- Remoção do CO<sub>2</sub>:

Passo 1: CO<sub>2</sub> (gás) → CO<sub>2</sub> (Solução) (reação rápida)

Passo 2: CO<sub>2</sub> (Solução) + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Solução) (reação lenta)

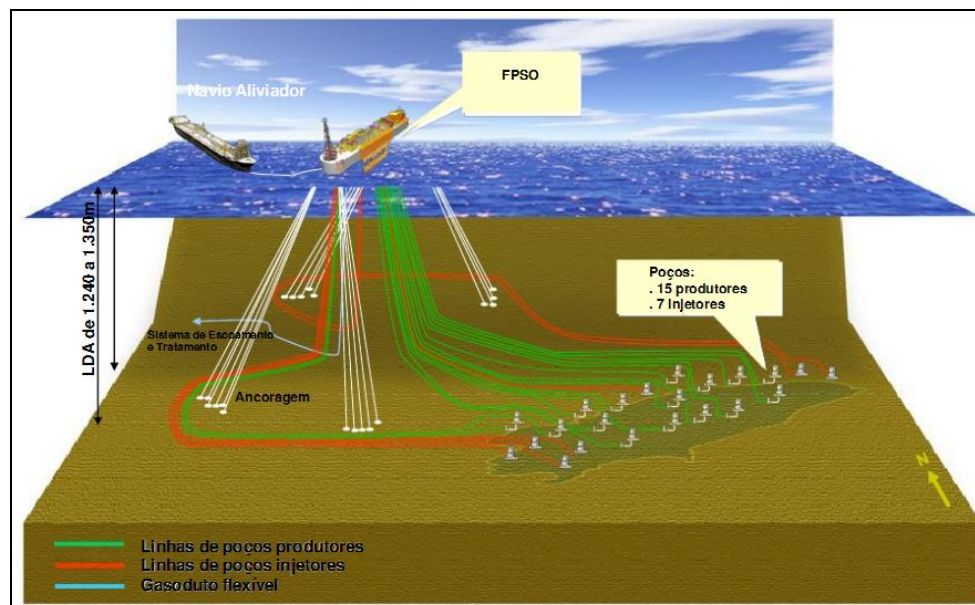
Passo 3: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Solução) + MDEA → (MDEA)<sub>2</sub>NH<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (reação rápida)

Pela diferença de reações entre a remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , o  $\text{H}_2\text{S}$  é absorvido mais rapidamente enquanto o  $\text{CO}_2$  mais lentamente. As demais sub-reações que estão envolvidas no processo não são divulgadas pela *Dow Chemistry*<sup>1</sup>, mantidas como sigilo industrial.

## 2.5 FPSO – Unidade flutuante de produção, armazenamento e transferência de óleo e gás

Segundo SBM (2012) um FPSO consiste em uma unidade estacionária de produção, que utiliza um navio petroleiro ancorado, o qual suporta em seu convés uma planta de processo que faz o tratamento do petróleo produzido (separa em óleo, água e gás), faz o armazenamento do óleo produzido, trata, pressuriza e exporta o gás produzido, e permite ainda o escoamento da produção de óleo para outro navio, chamado de aliviador que periodicamente se conecta ao FPSO para escoar a produção para terminais petrolíferos e refinarias como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 – Esquema de um FPSO no campo de operação



<sup>1</sup> <http://www.dow.com/products/market/oil-and-gas/>

O FPSO Capixaba é uma unidade que está em operação nos campos petrolíferos de Cachalote e Baleia Franca desde maio de 2010, operando com uma capacidade de armazenamento de 110 mil barris diários de petróleo em seus tanques. O FPSO está fretado para Petrobras até o ano de 2016 e atende todas as exigências e normas regulamentadoras, tanto ambientais como marítimas.

### 3 METODOLOGIA

Metodologicamente no presente estudo utilizou-se o método de pesquisa aplicada, pois visa resultados com aplicação direta no sistema estudado, visando à solução do problema proposto, bem como optou-se por uma pesquisa quantitativa, descritiva e bibliográfica.

Com relação aos procedimentos utilizados, fez-se a opção por um estudo de caso, que irá explorar dentro de uma unidade flutuante de produção armazenamento e exportação de óleo e gás - FPSO Capixaba, a sua planta de remoção de componentes ácidos do GN, com tempo de análise limitado pelo tempo de operação da planta.

Para atender ao problema proposto, foram utilizados dados secundários, visto que foram coletados junto ao banco de dados do FPSO Capixaba. Parte deles foram gerados através de sensores distribuídos pelos pontos de interesse da planta de amina de acordo com o projeto do fabricante, disponíveis através de um programa supervisorio que serve para efetuar o controle de todo o processo e parte foi coletado do banco de dados baseado nas leituras e análises diárias feitas pelos técnicos de laboratório em horários predeterminados.

Para estudar a relação entre as variáveis: concentração da amina, pressão do gás que entra na torre contactora (exógenas) e concentração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S (endógenas), determinou-se um modelo de regressão múltipla que verificasse o comportamento da variável endógena em relação às duas variáveis exógenas.

A análise de regressão é uma técnica estatística utilizada para analisar a relação entre variáveis, sendo uma dependente (Y) a ser relacionada com duas ou mais variáveis independentes. De acordo com Hair Jr. et al. (2005, p. 136) esta técnica tem

por objetivo estimar uma função matemática que descreva da melhor maneira possível a relação entre tais variáveis de modo que o valor da variável dependente (Y) irá assumir para um determinado valor das variáveis independentes  $x_1, x_2, \dots, x_n$ .

No período da coleta de dados foi possível utilizar somente 245 medições, sendo excluídos os dias em que a planta operou em situações fora dos padrões especificados em projeto.

Todos os dados passaram por um processo de revisão para verificar a coerência dos mesmos com a realidade de processo, visto que alguns tiveram que ser descartados por serem considerados erros de medição (exemplo: valores negativos para concentração de  $H_2S$  e  $CO_2$  ou valores muito além do real contido no gás).

Após os dados tabulados, foram elaborados gráficos de dispersão bem como a aplicação de técnicas de regressão múltipla que segundo Agresti e Finlay (2012, p. 361), é um modelo que envolve três ou mais variáveis, portanto estimadores de uma única variável dependente (endógena), porém relacionada com duas ou mais variáveis independentes (exógenas), conforme a equação (1):

$$\hat{y} = \alpha + \beta_i x_i + \beta_j x_j + \dots + \beta_n x_n + \varepsilon \quad (1)$$

onde  $\alpha, \beta_i, \beta_j, \dots, \beta_n$  são os parâmetros do modelo e  $\varepsilon$  é o resíduo.

Salienta-se que a utilização de técnicas de regressão múltipla é útil, pois na medida em que a concentração de  $H_2S$  e  $CO_2$  contida no GN possa vir a sofrer alterações, a equação continuará a descrever o processo.

#### 4 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Nesta unidade apresentam-se os resultados obtidos na pesquisa com o intuito de descrevem o comportamento da concentração de  $H_2S$  e  $CO_2$  após o GN passar pela planta de amina com relação a concentração da amina e a pressão do gás que entra na torre contactora.

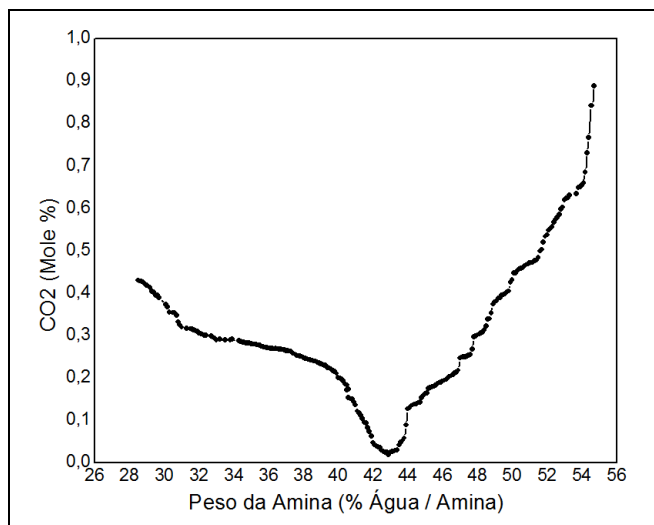
#### 4.1 Análise com relação ao peso da amina

A concentração do solvente utilizado assim como a pressão de entrada do gás na contactora, é crucial para uma bom contato, absorção e ou remoção do H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>. De acordo com a *VME Process* (2010) para o projeto do FPSO Capixaba com a composição do GN extraído dos poços produtores atendidos pelo FPSO, a concentração água/amina para solução solvente deve ficar entre 49 e 52 %.

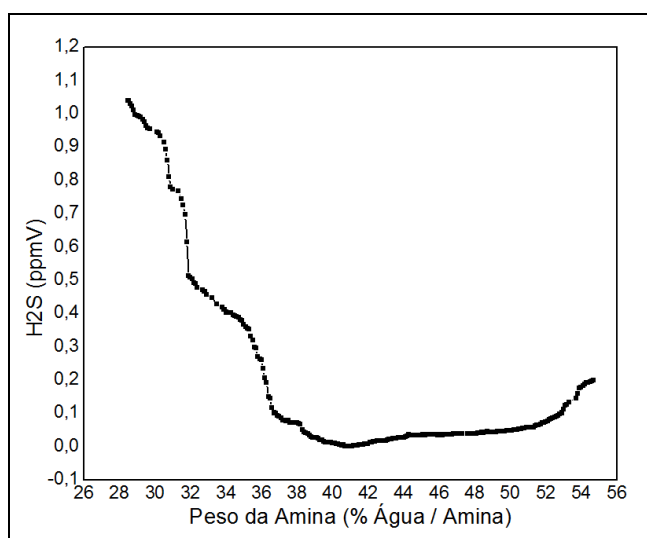
Os dados utilizados no estudo referentes ao peso da amina são coletados e analisados pelo técnico de laboratório da unidade quatro vezes a cada 24 horas, sendo duas vezes por turno (turnos de 12 horas), nos horários das 04:00, 09:00, 16:00, e às 21:00. Após os mesmos foram tabulados e comparados com as concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, que estão constantemente sendo analisados e arquivados pelo supervisor de controle e operação da planta em um banco de dados. O supervisor faz leituras a cada cinco segundos, porém os dados foram separados nos horários pré-determinados em que o técnico de laboratório informou estar efetuando as coletas.

Para análise, foram efetuadas médias diárias para concentração de amina em 245 dias (dentro do período de dois anos) que descrevem bem toda a faixa de concentração já ocorrida na planta desde que a mesma entrou em operação em abril de 2010 até junho de 2012. A faixa de concentrações compreende desde 28,5 até 54,7%, e conseqüentemente médias diárias dos mesmos dias para os valores de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Com o objetivo de encontrar o melhor ponto de operação possível para planta de amina, com uma maior remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, construíram-se gráficos de dispersão para possibilitar a análise e estudo. Observa-se na Figura 5, que obtêm-se o menor índice de CO<sub>2</sub> dissolvido no GN após passar pela torre contactora, quando o mesmo entra em contato com a amina a uma concentração de 42,9%. Pode-se verificar um rápido aumento no CO<sub>2</sub> à medida que a concentração água/amina aumenta, indicando que para maiores concentrações a remoção de CO<sub>2</sub> demonstra-se menos eficiente.



Figura 5 - Gráfico do comportamento do CO<sub>2</sub> em relação a concentração de amina

Algo semelhante ocorre quando se compara as mesmas médias de concentração de amina para os mesmo dias, com valores de H<sub>2</sub>S. Pode-se observar na Figura 6 que, obtêm o menor índice de H<sub>2</sub>S dissolvido no GN após passar pela torre contactora, quando o mesmo entra em contato com a amina a uma concentração de 41,0%. Para concentrações mais baixas de amina a remoção de H<sub>2</sub>S apresenta-se mais ineficiente, não sofrendo grande influência para concentrações até 50%.

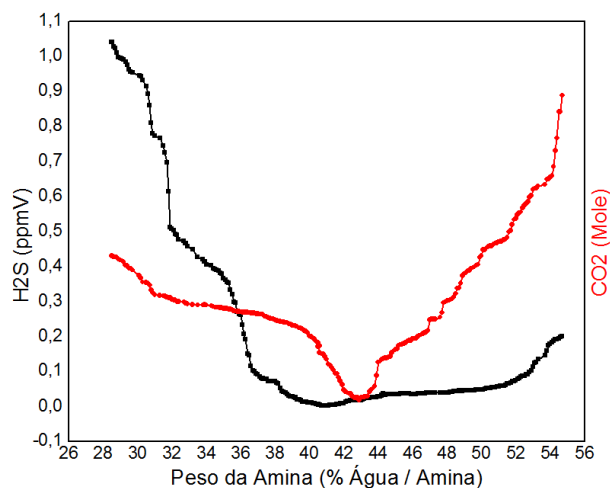
Figura 6 - Comportamento do H<sub>2</sub>S em relação a concentração de amina

Ao sobrepor as curvas apresentadas nas Figuras 5 e 6, observam-se que o ponto de melhor eficiência para remoção, tanto de CO<sub>2</sub> quanto de H<sub>2</sub>S encontra-se quando o GN é exposto a amina com uma concentração de 42,9% como o apresentado na Figura 7.

Considerando que o objetivo em se tratar o GN produzido pelo FPSO Capixaba é a remoção tanto de CO<sub>2</sub> quanto de H<sub>2</sub>S em uma mesma planta de amina, utilizando um mesmo solvente, tanto para concentrações abaixo de 40% como acima de 44% o GN sai da contactora com CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S em excesso, embora ainda esteja dentro das especificações exigidas pela ANP. Nestas condições a planta não opera com a melhor eficiência fazendo-se necessário uma maior adição de amina nova ou água tratada.

Uma das principais características e principal motivo em ter optado por utilizar uma amina seletiva do tipo MDEA ativada para o projeto do FPSO Capixaba, é a capacidade de um mesmo solvente remover tanto CO<sub>2</sub> quanto H<sub>2</sub>S (VME PROCESS, 2010).

Figura 7 - Comportamento do H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> em relação à concentração de amina



Encontrar o ponto em que essa remoção ocorre com maior eficiência para ambos os componentes ácidos é fundamental para uma operação mais próxima do ponto ótimo de operação da planta.

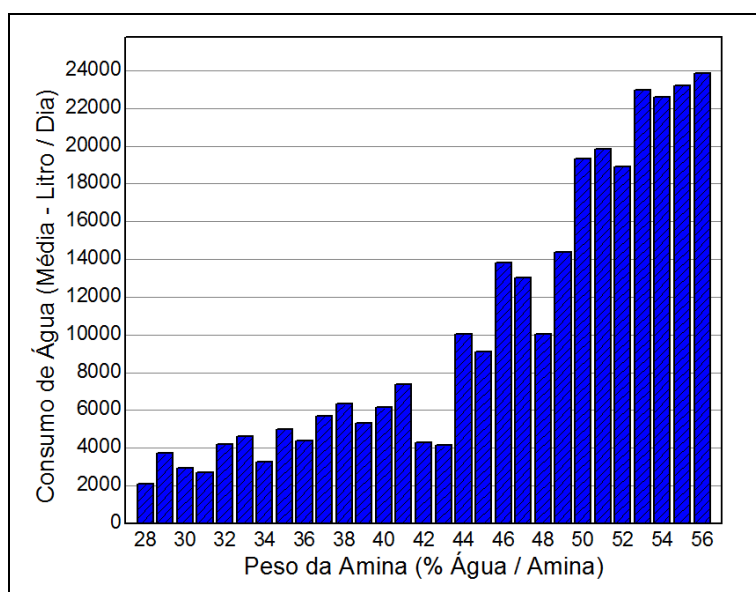
## 4.2 Perda de água e amina com relação à concentração do solvente

Uma planta de amina é considerada um sistema fechado, em que a amina solvente entra em contato com o gás a ser tratado na contactora e após é direcionado a um circuito de regeneração, retornando a contactora assim que estiver novamente livre de componentes ácidos, porém existem perdas tanto de água como de amina ao longo do processo. Neste subitem analisar-se-á tais perdas.

De acordo com a VME Process (2010) para o projeto do FPSO Capixaba com a composição do GN extraído dos poços produtores atendidos pelo FPSO, as perdas de água estariam na ordem de 5,0 m<sup>3</sup>/dia e de amina em 100 L/dia. Fazendo-se necessário a adição do montante de água e amina perdido ao longo do dia para que se mantenha o balanço água/amina no sistema, mantendo a concentração, evitando a remoção ineficiente de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>.

A construção da Figura 8 possibilitou mensurar a adição total de água necessária diariamente para repor as perdas, para cada faixa de concentração de amina.

Figura 8 - Adição diária de água com relação à concentração da amina

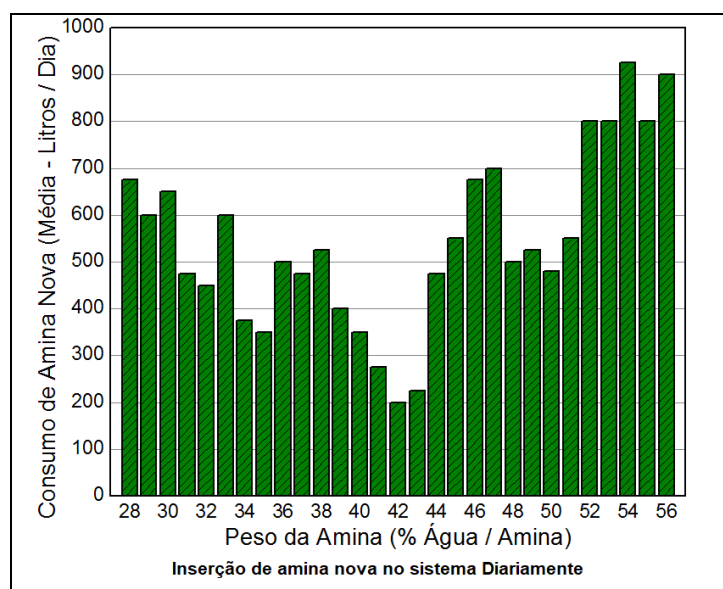


Para concentrações baixas de amina, o consumo de água tratada é baixo, aumentando a medida que a concentração sobe. Com a análise da Figura 8 fica mais enfático que a região entre 42% e 43% apresenta um baixo consumo de água tratada quando comparado com concentrações maiores, ficando na ordem de 4.000 litros por dia, que quando comparado a necessidade de água para valores de concentração na ordem de 50% fica bem abaixo.

O mesmo ocorre quando se compara a necessidade da adição de amina nova ao sistema. Analisando a Figura 9 tem-se um maior consumo de amina para concentrações abaixo de 40% e acima de 43%, e um vale no consumo para concentrações na ordem de 42%.

Para valores baixos o maior consumo de amina nova pode ser explicado pelo objetivo em se aumentar a concentração do sistema tentando trazer para o valor especificado em projeto na ordem de 50%. Porém o maior consumo para valores elevados fica sem explicação por parte da literatura técnica especializada.

Figura 9 - Implementações das melhorias no processo



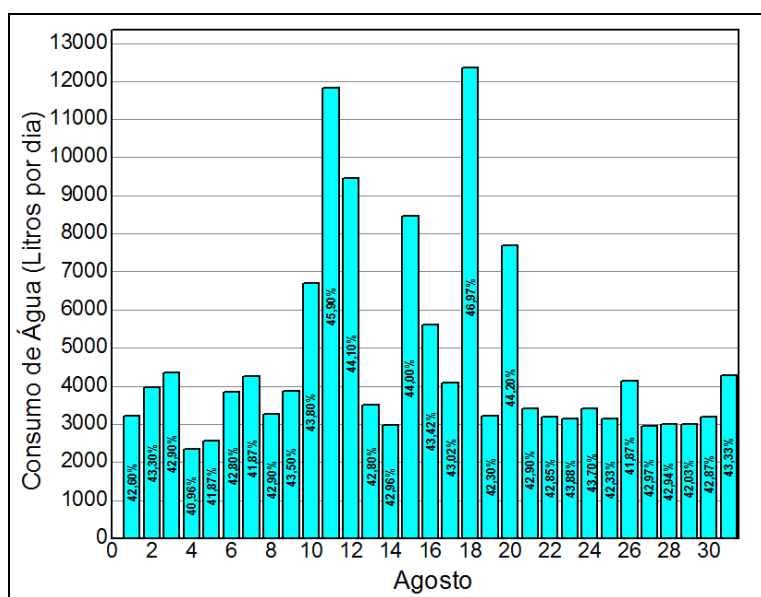
Após os resultados, sugeriu-se a SBM Capixaba Operações que fosse baixada a concentração da amina para níveis entre 42% e 43% em regime de teste, para

possibilitar a oportunidade de validar os resultados encontrados. A empresa concordou em reduzir a concentração para os níveis sugeridos durante um mês.

Durante os 31 dias do mês de Agosto de a concentração da amina foi reduzida para os níveis sugeridos e uma comprovada melhora no processo foi observada.

Com relação ao consumo diário de água verifica-se na Figura 10 que a média ficou em 4.662 litros e o total mensal foi de 144.525 litros. Que quando comparados com a média de consumo calculada para uma amina com concentração de 50% o consumo diário fica em torno de 19.317 litros e um consumo total mensal de 598.827 litros, com uma redução na ordem de 76% no consumo diário, e agora sim ficando dentro do consumo esperado no projeto, 5.000 litros.

Figura 10 - Consumo diário de água de acordo com a concentração da amina

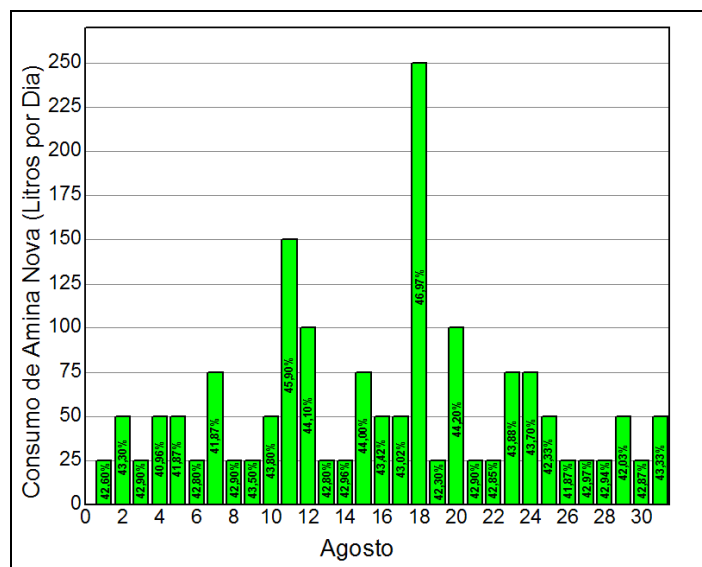


A mesma análise foi feita com relação ao consumo diário de amina. Na Figura 11 se tem uma média diária de amina nova adicionada ao sistema de 58,8 litros por dia e um total mensal de 1.700 litros. Que, quando comparados a uma amina com concentração de 50% o consumo diário fica em torno de 200 litros e um consumo total por mês de 6.200 litros, o que representa uma economia de 75,8 %.

Um outro ponto que vale a pena ressaltar dentro da economia de produto químico, é que o litro de amina (Ucarsol AP 814) é comercializado por um valor na

ordem de USD 12,00 e isso representa uma economia de USD 54.000,00 ao mês resultando em uma economia anual de USD 648.000,00.

Figura 11 - Consumo diário de amina durante o mês de Agosto



Tanto na Figura 10 quanto na Figura 11 observa-se aumento do consumo de água e amina nova nos dias 11, 12, 18 e 20, dias esses em que a concentração de amina ultrapassou 44%, o que ajuda a validar os resultados encontrados sugerindo que a concentração fique entre 42% e 43%.

Com relação aos índices de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, os mesmos foram mantidos dentro da faixa especificada pela ANP, CO<sub>2</sub> máximo de 0,24 mol/V e para o H<sub>2</sub>S o máximo de 4,5 ppmV. O mesmo incremento nos valores de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S foi observado para os dias 11, 12, 18 e 20, onde a concentração da amina ultrapassou os 44%. Outro ponto que vale a pena ressaltar são que os índices de CO<sub>2</sub> sempre apresentam-se em valores ligeiramente aumentados em relação aos índices de H<sub>2</sub>S. O mesmo comportamento já foi observado na Figura 7, onde para concentrações maiores de 44% os índices de CO<sub>2</sub> sofrem um incremento muito superior ao observado para concentrações menores de amina.

### 4.3 Modelo de regressão múltipla relacionando concentração de água/amina e a concentração de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub>

Para o presente estudo optou-se por analisar a relação e o impacto que a concentração da amina e a pressão do gás que entra na torre contactora têm sobre as concentrações de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do GN que sai da torre contactora através da aplicação de um modelo de regressão múltipla como o resultado apresentado na Equação 3.1.

Segundo Sugahara (2000) a qualidade em descrever o processo através de uma equação de regressão múltipla é medido pelo quadrado do coeficiente de correlação múltipla, dado pela Equação (2).

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (2)$$

onde  $\bar{y}$  é a média aritmética de n valores de y e  $\bar{y}_i$  enésimo valor de y estimado ou previsto pela equação (2). A Tabela 4 apresenta os parâmetros do modelo de regressão:

Tabela 4 - Modelo de Regressão Múltipla

Modelo	Beta	Erro Padrão	B	Erro Padrão	Valor de t	p-valor
Intercepto			38,6131	0,4325	89,2876	0,000
CO <sub>2</sub> Concentração	0,5844	0,0293	25,7101	1,2903	19,9261	0,000
H <sub>2</sub> S Concentração	- 0,8451	0,0293	-22,0224	0,7643	-28,8153	0,000

R<sup>2</sup> (múltiplo) = 0,8067 e R<sup>2</sup> (Ajustado) = 0,8051  
 - Modelo de Regressão Múltipla (Final)  
 CA = 0,5844\*CO<sub>2</sub> - 0,8451\*H<sub>2</sub>S + erro

onde: CA representa a concentração da amina, CO<sub>2</sub> é a concentração de dióxido de carbono e H<sub>2</sub>S é a concentração de Sulfeto de hidrogênio, ambos presentes no produto final, gás natural.

Outro ponto que ajuda a validar o modelo encontrado é se verificarmos os sinais dos parâmetros. Para o parâmetro da componente CO<sub>2</sub> temos sinal positivo, o que de acordo com a Figura 4, podemos ver que com o aumento da concentração de amina no sistema, a remoção de CO<sub>2</sub> fica comprometida, exatamente o contrário do que ocorre com o parâmetro da componente H<sub>2</sub>S que apresenta um sinal negativo,

comprovando que para valores baixos de concentração de amina a sua remoção fica comprometida.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo desta pesquisa foi encontrar as possíveis relações de amina com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S que a planta em operação no FPSO Capixaba opera da melhor forma, tendo em vista diminuir o consumo de amina nova e água tratada necessária diariamente ao processo, e por fim, por em prática os resultados encontrados, visando comprová-los.

Com o objetivo de encontrar o ponto em que a planta de amina apresenta uma maior remoção de CO<sub>2</sub> quando comparada a concentração do solvente em que a mesma estava operando, os resultados apontaram para uma concentração de 42,9% como a que apresentou índices mais baixos de CO<sub>2</sub> no GN após sair da torre contactora, na ordem de 0,01997 mol/V.

A mesma comparação foi feita para encontrar o ponto com maior remoção de H<sub>2</sub>S, apontando para uma concentração de 40,9%, que apresentou índices na ordem de 0,00200 ppmV.

Em ambos os casos a concentração que apresentou maior remoção ficou muito abaixo da concentração de trabalho da planta especificada em projeto pelo fabricante, que seria entre 49 e 52%. Para os valores exigidos em projeto a média dos índices de CO<sub>2</sub> observados com a planta operando com concentrações entre 49 e 52%, ficaram em 0,45069 mol/V, e para os índices de H<sub>2</sub>S ficaram em 0,05656 ppmV, ambos acima dos valores mínimos encontrados.

Com objetivo de reduzir o consumo de amina nova (Ucarsol AP 814) adicionada diariamente ao processo, os resultados apontaram para uma concentração entre 42 e 43% como a ideal para operação da planta. Para concentrações superiores a 43% faz-se necessário a adição de uma quantidade acima de 1.000 litros diários de amina, ficando muito acima dos 50 litros especificado em projeto.

Para buscar o ponto em que se têm uma menor demanda de água tratada no sistema, os resultados apontaram para as mesmas concentrações encontradas



quando investigado o consumo de amina, ficando entre 42 e 43% a concentração do solvente operando na planta em que se faz necessário a menos adição de água tratada diária.

Buscando validar os resultados encontrados foi sugerido a Gerência do FPSO Capixaba que a concentração de operação da planta de amina fosse reduzida para valores entre 42% e 43%. Após a aprovação, a concentração foi reduzida gradativamente para que o processo não sofresse mudanças bruscas desde o valor em que a planta estava operando (51%) para os valores sugeridos.

Durante o Mês de Agosto a planta foi mantida operando com valores médios na ordem 43,16%. Os resultados apontam para uma melhoria significativa do consumo de amina nova diária, ficando a média mensal em 58,8 litros, tendo um total mensal de 1.700 litros, ficando mais próximo da necessidade diária de acordo com o esperado em projeto. Redução de 75,8% quando comparado ao consumo com a planta operando a uma concentração de 50%, que demanda uma média de 200 litros diários de amina nova. Com essa redução no consumo de amina nova a economia financeira mensal foi de USD 54.000,00 tendo um impacto anual de USD 648.000,00.

A mesma análise foi feita com relação à quantidade de água tratada necessária ao sistema, operando em uma concentração mais baixa. O consumo médio diário ficou em 4.662 litros com um total mensal de 144.525 litros, representando uma redução de 76%, ficando de acordo com a necessidade total esperado em projeto que seria de 5.000 litros diários. Em comparação com o consumo da planta operando a uma concentração de 50% observou-se um consumo diário em torno de 19.317 litros e um total mensal de 598.827 litros.

Por fim, espera-se que este estudo também sirva de ferramenta inicial a outros FPSO's que tenham problemas na operação da planta de remoção de componentes ácidos do GN, bem como reduzir o custo operacional da planta de amina do FPSO Capixaba, possibilitando tratar o mesmo montante de GN com menor custo financeiro.

## REFERÊNCIAS

- AGRESTI A, FINLAY B. **Métodos estatísticos para ciências sociais**. 4 ed., Porto Alegre: Penso2012;664 p.
- AMARAL RA. **Remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S do Gás Natural por Contactores com Membranas**. [Tese de Doutorado]. COPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- ANDERSON TW. **An introduction to multivariate statistical methods**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO). **Boletim mensal do gás natural**. Available from: [www.anp.gov.br/?dw=2237](http://www.anp.gov.br/?dw=2237).
- ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO). **Especificação do Gás Natural de origem nacional ou estrangeira a ser comercializado em todo o território nacional**. Portaria número 104 de 08 de Julho de 2002.
- ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO). **Gás Natural**. Resolução n. 16/2018.
- CTGAS. **Uso e vantagens do Gás Natural**, 2011, Available from: <http://www.ctgas.com.br/>.
- CAMPBELL & CO, **Better alternative for Gas Natural Sweetening**, 2006, Available from: [www.jmccampbell.com/](http://www.jmccampbell.com/).
- CHEN Z, WANG YG. Efficient Regression analysis with Ranked-Set-Sampling. **Biometrics**. 2004; 60(4), p. 327-355.
- COSTA, GS. **Extração de espécies metálicas de resíduos sólidos proveniente da pirólise de borra de petróleo**. [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- DOW Chemistry. **Oil and Gas Solutions**. Disponível em: <http://www.dow.com/products/market/oil-and-gas/>.
- HAIR Jr JF, BABIN B, MONEY AH, SAMOUEL P. **Análise multivariada de dados**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- LUNSFORD KM, BULLIN JA. Optimization of Amine Sweetening Units. **Bryan Research & Engineering, Inc**. 1994.

MENDIETA LFF. **Estudo da absorção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> do gás combustível**. [Monografia em Engenharia Química]. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

PANSEI ARQ. **Fundamentos da Eficiência Energética**. 1 ed., São Paulo: Ensino Profissional, 2006.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS, **Informação & Tecnologia**. Edição: Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), 2011.

POLASEK JC, IGLESIAS-SILVA GA, BULLIN JA. Using mixed Amine Solutions for Gas sweetening, In: **71st GPA Annual Convention**, 1992:58.

POLASEK JC, BULLIN JA. Selecting Amines for Sweetening Units. **Energy Progress**, 1984;4(3):146.

SELLEY RC. **Elements of Petroleum Geology**, 2 ed., San Diego: Academic Press, 1998.

STRAZISAR BR, ANDERSON RR, WHITE CM. Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station. **National Energy Technology Laboratory Clean Air Technology Division** P.O. Box 10940 Pittsburgh, PA 15236. 2000.

TISSOT BP, WELTE DH. **Petroleum formation and occurrence**. 2 ed., New York, 1984.

VME PROCESS. FPSO Capixaba Amine Sweetening Unit. **Operators Training Manual**. 2010.