

Sistema FIEB



CENTRO UNIVERSITARIO SENAI CIMATEC

Programa de Pós-Graduação em

Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

ALCEMIR COSTA DE SOUZA

**Modelagem de um medidor do teor de CO<sub>2</sub> em escoamento  
multifásico de óleo e gás**

Salvador

2024

ALCEMIR COSTA DE SOUZA

## **Modelagem de um medidor do teor de CO<sub>2</sub> em escoamento multifásico de óleo e gás**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, Curso de Doutorado Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial do CENTRO UNIVERSITARIO SENAI CIMATEC, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.

Área de conhecimento: Sistemas Complexos

Orientador: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Valéria Loureiro da Silva

Co-orientador: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Salvador

2024

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do Centro Universitário SENAI CIMATEC

S719m Souza, Alcemir Costa de

Modelagem de um medidor do teor de CO<sub>2</sub> em escoamento multifásico de óleo e gás / Alcemir Costa de Souza. – Salvador, 2023.

108 f. : il. color.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Valéria Loureiro da Silva.  
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

Tese (Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Centro Universitário SENAI CIMATEC, Salvador, 2023.

Inclui referências.

1. Medidor de CO<sub>2</sub>. 2. Simulação de fluxo multifásico. 3. Processo isocórico. 4. Produção de petróleo. I. Centro Universitário SENAI CIMATEC. II. Silva, Valéria Loureiro da. III. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. IV. Título.

CDD 620.00113

## Centro Universitário SENAI CIMATEC

## Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, leu e aprovou a Tese de doutorado, intitulada "Modelagem de um medidor do teor de CO2 em escoamento multifásico de petróleo", apresentada no dia 14 de dezembro de 2023, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial.

- Orientadora: **Prof.ª Dr.ª Valeria Loureiro da Silva**  
SENAI CIMATEC
- Assinado eletronicamente por:  
Valéria Loureiro da Silva  
CPF: \*\*\*.244.388-\*\*  
Data: 15/12/2023 18:37:10 -03:00 (03/33)
- Coorientador: **Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa**  
SENAI CIMATEC
- Assinado eletronicamente por:  
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa  
CPF: \*\*\*.470.585-\*\*  
Data: 15/12/2023 09:44:26 -03:00 (03/33)
- Membro Interno: **Prof.ª Dr.ª Lilian Lefol Nani Guarieiro**  
SENAI CIMATEC
- Assinado eletronicamente por:  
Lilian Lefol Nani Guarieiro  
CPF: \*\*\*.720.076-\*\*  
Data: 15/12/2023 10:29:54 -03:00 (03/33)
- Membro Interno: **Prof. Dr. Ivan Costa da Cunha Lima**  
SENAI CIMATEC
- Assinado eletronicamente por:  
Ivan Costa da Cunha Lima  
CPF: \*\*\*.417.038-\*\*  
Data: 15/12/2023 19:20:11 -03:00 (03/33)
- Membro Externo: **Prof. Dr. Wilson Mantovani Grava**  
PETROBRAS
- Assinado eletronicamente por:  
Wilson Mantovani Grava  
CPF: \*\*\*.432.538-\*\*  
Data: 15/12/2023 09:31:16 -03:00 (03/33)
- Membro Externo: **Prof. Dr. Claudio Darva**  
UNIT
- Electronically signed by:  
Cláudio Darva  
CPF: \*\*\*.942.060-\*\*  
Data: 12/12/2023 8:37:57 PM -03:00 (03/33)

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa Dione e minhas filhas Débora e Érica que sempre me incentivaram a perseguir este projeto, bem como ao casal João e Erly que também me deram força e suporte nas minhas necessárias estadias em Salvador.

Aos meus professores orientadores Valéria e Fernando Pellegrini pelos valiosos ensinamentos, disponibilidade e muita paciência.

Ao professor Ewerton Calixto por suas contribuições e Wilson Grava pelos inestimáveis ensinamentos sobre processamento e separação de CO<sub>2</sub>.

Aos colegas do LabFotonica, especialmente Valmara, Bianca e Felipe, na ajuda na identificação das rotas tecnológicas relacionadas à medição de CO<sub>2</sub>.

À Petrobras, representada pelo Eng. Luiz Octávio que trouxe um projeto de tema com forte acoplamento aos nossos trabalhos.

Ao CIMATEC, professores e colaboradores pelo suporte e profissionalismo com que sempre fui tratado em todas as ocasiões que tivemos a oportunidade de interagir.

## RESUMO

A medição de altos níveis de CO<sub>2</sub> nos fluxos de produção do pré-sal ainda é um desafio tecnológico não totalmente endereçado na literatura. Existe uma complexidade significativa para identificar com precisão a porcentagem de CO<sub>2</sub> nos fluxos de produção devido ao seu comportamento termodinâmico dependente da pressão e da temperatura, é em grande parte, afetado pela maneira como o CO<sub>2</sub> interage com os outros componentes no fluxo multifásico. Assim, a existência de um método ou equipamento que possa informar de forma adequada o real teor de CO<sub>2</sub> nas citadas correntes de produção, permitiria uma gestão mais eficiente da produção de óleo e gás. O objetivo geral desse trabalho é subsidiar o desenvolvimento de instrumentação adequada para o monitoramento do percentual de CO<sub>2</sub> numa corrente de produção de óleo e gás entre o poço produtor e a plataforma através da modelagem do comportamento termodinâmico do fluido produzido. Para tanto, criou-se um modelo computacional que utiliza as equações de estado no programa ASPEN HYSYS®. Os resultados da modelagem indicam que o comportamento pressão-temperatura (P-T) apresenta linearidade com inclinações que aumentam de acordo com os acréscimos nos teores de CO<sub>2</sub>, o que é característico de muitos campos de produção do pré-sal. O modelo reproduziu com sucesso dados experimentais publicados para um processo isocórico, referendando a oportunidade para estimativa dos teores de CO<sub>2</sub> apenas com utilização de instrumentação para medição de pressão e temperatura de correntes multifásicas, sistema de aquecimento e com o conhecimento da composição dos fluidos: óleo, gás e contaminantes (principalmente água produzida e CO<sub>2</sub>).

**Palavras-chave:** medidor de CO<sub>2</sub>; simulação de fluxo multifásico; processo isocórico; produção de petróleo.

## **ABSTRACT**

### **Thermodynamics in measuring the CO<sub>2</sub> content in multiphase oil and gas flow**

Measuring high levels of CO<sub>2</sub> in pre-salt production flows is still a technological challenge not fully addressed by the literature. There is significant complexity in accurately identifying the percentage of CO<sub>2</sub> in production streams due to its thermodynamic behavior dependent on pressure and temperature, it is largely affected by the way in which CO<sub>2</sub> interacts with the other components in the multiphase flow. Therefore, the existence of a method or equipment that can adequately inform the actual CO<sub>2</sub> content in the aforementioned production streams would allow for a more efficient management of oil and gas production. The general objective of this work is to subsidize the development of adequate instrumentation for monitoring the percentage of CO<sub>2</sub> in an oil and gas production chain between the producing well and the platform through the modeling of the thermodynamic behavior of the produced fluid. To this end, a computational model was created that uses the state equations in the ASPEN HYSYS® program. The modeling results indicate that the pressure-temperature (P-T) behavior presents linearity with slopes that increase according to increases in CO<sub>2</sub> content, which is characteristic of many pre-salt production fields. The model successfully reproduced published experimental data for an isochoric process, endorsing the opportunity to estimate CO<sub>2</sub> contents only using instrumentation to measure pressure and temperature of multiphase currents, heating systems and considering knowledge of the composition of the fluids: oil, gas and contaminants (mainly produced water and CO<sub>2</sub>).

**Keywords:** CO<sub>2</sub> meter; multiphase flow simulation; isochoric process; petroleum production.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 –	Diagrama Pressão x Temperatura puro CO <sub>2</sub>	15
Figura 1.2 –	Fluxograma típico de processamento de gás para instalação de produção do Pré-sal	18
Figura 1.3 –	Esquemático do Sistema Submarino de Lula Alto	19
Figura 2.1.1 –	Flashing em um sistema de produção de 3 fases (água/óleo/gás)	26
Figura 2.1.2 –	Padrões de escoamento vertical ascendente	27
Figura 2.1.3 –	Diagrama de fases de uma mistura de hidrocarbonetos	29
Figura 2.2.1 –	No de publicações identificadas por país de origem a partir de 2000	35
Figura 2.3.1 –	Diagrama de fases típico P-T para misturas de hidrocarbonetos com alto teor de CO <sub>2</sub>	39
Figura 2.3.2 –	Diagrama de fases típico P-T para misturas de hidrocarbonetos com alto teor de CO <sub>2</sub>	41
Figura 2.3.3 –	Diagrama de fases típico P-T para misturas de petróleo bruto + CO <sub>2</sub> obtidos para composições de dióxido de carbono com 20, 40, 60 e 70 mol%	42
Figura 2.4.1 –	Esquemático da nova ferramenta DFA	44
Figura 2.4.2 –	Espectro de água, óleo e CO <sub>2</sub> detectados pelo DFA	45
Figura 3.1.1 –	Fluxograma representativo da metodologia aplicada em diversas etapas da pesquisa	48
Figura 3.2.1 –	Fluxograma no ASPEN HYSYS® emulando um duto submarino com teores variáveis de petróleo, água e CO <sub>2</sub>	51
Figura 3.3.1 –	Diagrama de fases Pressão – Temperatura, em ASPEN HYSYS®	53
Figura 3.3.2 –	Diagrama de fases Pressão – Temperatura, em ASPEN HYSYS®	54
Figura 3.3.3 –	Comportamento volumétrico percentual de líquido para a mistura de Yarborough número 8, à 93,3°C (200°F) (a); Idem, utilizando a mesma composição através de modelo utilizado no ASPEN HYSYS® (b)	55
Figura 3.3.4 –	Curvas experimentais do ponto de orvalho e do envelope de fase simulado pelas EoSs PR, SRK e CPA	56
Figura 3.3.5 –	Envelope de fases simulado com SRK e PR-EoS e linha isocórica experimental para uma mistura de 69,96% em mol de C <sub>2</sub> e 30,04% em mol de C <sub>5</sub>	58
Figura 4.1.1 –	Diagrama de fases Pressão – Temperatura, em ASPEN HYSYS® de corrente de petróleo (óleo e gás – Tabela 3.1.1)	59

Figura 4.1.2 –	Envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (60%) com CO <sub>2</sub> (40%)	60
Figura 4.1.3 –	Envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (40%) com CO <sub>2</sub> (60%)	61
Figura 4.1.4 –	Envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (25%) com CO <sub>2</sub> (75%)	62
Figura 4.1.5 –	Detalhe de envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (25%) com CO <sub>2</sub> (75%)	62
Figura 4.2.1 –	Esquema de um medidor simples para capturar a variação de pressão por um processo isocórico em batelada	64
Figura 4.2.2 –	Comportamento da Pressão vs Temperatura de amostra de óleo, gas e CO <sub>2</sub> tendo vazão mássica e volumétrica constante. Variação de temperatura variando entre de 30°C a 100°C para CO <sub>2</sub> variando entre 0% e 50%, em massa	65
Figura 4.2.1.1 –	Comportamento da Pressão vs Temperatura de amostra de óleo, gas e CO <sub>2</sub> com vazão mássica e volumétrica constante. Variação de temperatura iniciando de 40°C a 100°C para CO <sub>2</sub> variando entre 0% e 50%, em massa	66
Figura 4.2.1.2 –	Comportamento da Pressão vs Temperatura de amostra de óleo, gás e CO <sub>2</sub> com vazão mássica e volumétrica constante. Variação de temperatura iniciando de 20°C a 100°C para CO <sub>2</sub> variando entre 0% e 50%, em massa	67
Figura 4.2.1.3 –	Inclinação de linhas retas em função do teor de CO <sub>2</sub> para temperaturas iniciais de 20°C, 30°C e 40°C	68
Figura 4.2.2.1 –	Aumento da pressão a partir do aquecimento do ponto de partida em 20 MPa@30°C apresenta mudanças no comportamento da relação Pressão vs Temperatura na região entre 32 e 35 Mpa	69
Figura 4.2.2.2 –	Aumento e redução da fração de líquido na mistura de referência com 30% CO <sub>2</sub> , conforme aumento de pressão, à volume e temperatura constante de 75°C, na região próxima ao ponto de orvalho ( <i>dew point</i> )	70
Figura 4.2.2.3 –	Alternativa pela mesma metodologia que gerou simulações obtidas em curvas anteriores, porém através de aquecimento até atingir 30 MPa para todos os níveis de CO <sub>2</sub> variando entre 0 e 50%	71
Figura 4.2.2.4 –	Alternativa pela mesma metodologia que gerou simulações obtidas nas curvas anteriores porém através de resfriamento partindo do ponto 28 MPa @ 80 °C para todos os níveis de CO <sub>2</sub> variando entre 0 e 50%.	72

Figura 4.2.3.1 –	Comportamento de Pressão vs Temperatura de uma amostra de óleo, gás e CO <sub>2</sub> de um volume constante de controle com 20% de água pura	73
Figura 4.2.3.2 –	As inclinações se acentuam durante o aquecimento em função do teor de CO <sub>2</sub> e da temperatura inicial de 30°C após a adição de 10% e 20% de água, em massa	73
Figura 4.2.5.1 –	Diagrama de fases P-T com as equações de estados PR, SRK e CPA, realizado em ASPEN HYSYS® para mistura mássica de fluxo de petróleo com alto RGO com 50% CO <sub>2</sub>	76
Figura 4.2.5.2 –	Comportamento da relação Pressão vs Temperatura de uma amostra de óleo, gás e CO <sub>2</sub> com massa e vazão volumétrica constantes, utilizando EoSs SRK, PR e CPA	77
Figura 4.3.1 –	Relação entre o teor de CO <sub>2</sub> da mistura multifásica e o teor de CO <sub>2</sub> na fase vapor e na fase líquida, pressão de 15 MPa, 40°C, sem água, em massa	79
Figura 4.3.2 –	Relação entre o teor de CO <sub>2</sub> da mistura multifásica e o teor de CO <sub>2</sub> na fase vapor e na fase líquida, pressão de 35 Mpa@60°C, sem água	80
Figura 4.3.3 –	Comparação de resultados para solubilidade do CO <sub>2</sub> em água pura entre dados experimentais, cálculo por (DUAN e SUN, 2003) e PR através do ASPEN HYSYS®	81
Figura 4.3.4 –	Relação entre teor de CO <sub>2</sub> da mistura multifásica e teor de CO <sub>2</sub> na fase vapor, líquida e aquosa, pressão de 35 Mpa@60°C, 20% água pura, em massa	82
Figura 4.3.5 –	Concepção de dispositivo para medição do teor de CO <sub>2</sub> , apenas na fase vapor, de uma mistura multifásica	84
Figura 4.3.6 –	Arranjo de possível atuação conjunta do medidor do teor de CO <sub>2</sub> proposto nas Figuras 4.2.1 e 4.3.5.	84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 –	Variações da massa específica do CO <sub>2</sub> entorno do ponto crítico	16
Tabela 2.3.1 –	Detalhamento dos documentos técnicos e artigos científicos relevantes com potencial para a detecção de CO <sub>2</sub>	43
Tabela 3.1.1 –	Composição molar típica representativa de óleo e gás similar ao produzido no Pré-sal	50
Tabela 3.3.1 –	Composição molar a mistura de Yarborough número 8, à 93,3°C (200°F)	55
Tabela 3.3.2 –	Composição de Gás Natural Sintético (% mol) com Acurácia Relativa Especificada	57
Tabela 3.3.3 –	Comparação entre a pressão medida experimentalmente para uma linha isocórica e a pressão simulada calculada por um modelo HYSYS usando o PR EoS para uma mistura de 69,96% em mol de C <sub>2</sub> + 30,04% em mol de C <sub>5</sub>	58
Tabela 4.2.4.1 –	Teores de CO <sub>2</sub> em misturas com óleo e gás para vazão total de 10,000 kg/h Total, valores calculados nas condições standard (101,325 kPa@20°C).	74
Tabela 4.3.1 –	Comparação de resultados para solubilidade do CO <sub>2</sub> em água pura entre dados experimentais, por (DUAN e SUN, 2003) e PR através do ASPEN HYSYS®	81

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CPA	<i>Cubic Plus Association – Equation of State</i>
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
DFA	<i>Downhole Fluid Analysis</i>
DAE	<i>Diferentials Algebraic Equations</i>
ECT	<i>Electrical Capacitance Tomography</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
EMSO	<i>Environment of Modelling Simulation and Optimization</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
EoS	<i>Equation of State</i>
EV	Equilíbrio Vapor
FT-IR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ácido Carbonico
H <sub>2</sub> S	Gás Sulfídrico
ICE	<i>Integrated Computational Element</i>
MVMs	Medidores de Vazão Multifásicos
MIR	<i>Mid Infrared</i>
MOC	<i>Multivariate Optical Computing</i>
NIR	<i>Near Infrared</i>
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
PR-EoS	<i>Peng Robinson – Equation of State</i>
PVT	<i>Pressure-Volume-Temperature (properties for oil and gas)</i>
PPSA	Pré-sal Petróleo S. A.
PPSBS	Pólo Pré-sal da Bacia de Santos
RGO	Razão Gás Óleo
SPE	<i>Society of Petroleum Engineers</i>

SRK (EoS) *Soave Redlich Kwong Equation of State*  
TDLAS *Tunable Diode Laser Absorption Spectrum*  
WAG *Water Alternating Gas*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha_i$	função adimensional de temperatura reduzida e fator acêntrico
$A$	parâmetro de atração
$B$	parâmetro volume das moléculas
$k_{ij}$	parâmetros de interações binárias
$P$	pressão da mistura
$P_c$ e $T_c$	pressão e temperatura crítica
$R$	constante universal dos gases
$\Omega$	fator acêntrico
$T$	temperatura da mistura
$T_r$	temperatura reduzida
$v$	volume molar
$x_i$ e $x_j$	frações molares de cada interação de pares de componentes
$Z$	fator de compressibilidade

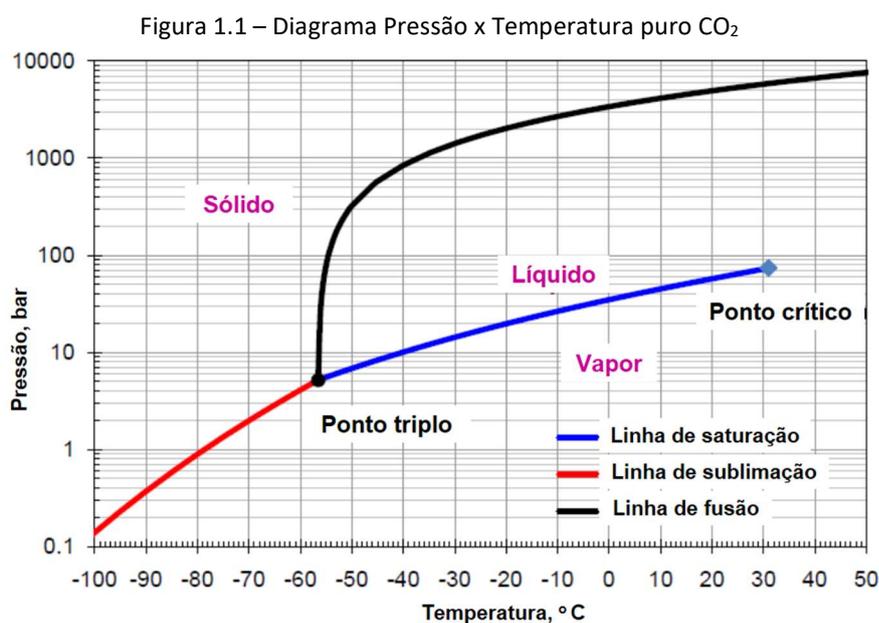
## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Definição do problema</b>	<b>19</b>
1.1.1	Medição Multifásica de Vazão	20
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>21</b>
<b>1.3</b>	<b>Importância da pesquisa</b>	<b>22</b>
<b>1.4</b>	<b>Motivação</b>	<b>23</b>
<b>1.5</b>	<b>Limites e limitações</b>	<b>23</b>
<b>1.6</b>	<b>Organização do projeto de tese</b>	<b>24</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>25</b>
<b>2.1</b>	<b>Características dos fluidos na produção de óleo e gás</b>	<b>25</b>
<b>2.2</b>	<b>Equações de estado</b>	<b>29</b>
<b>2.3</b>	<b>Características de misturas com <math>\text{CO}_2</math> na produção de petróleo</b>	<b>36</b>
<b>2.4</b>	<b>Medição do teor de <math>\text{CO}_2</math> na produção de petróleo</b>	<b>42</b>
<b>2.5</b>	<b>Considerações finais a respeito da revisão da literatura</b>	<b>48</b>
<b>3</b>	<b>MÉTODO DA PESQUISA</b>	<b>48</b>
<b>3.1</b>	<b>Concepção da metodologia</b>	<b>48</b>
<b>3.2</b>	<b>Modelo</b>	<b>49</b>
<b>3.3</b>	<b>Validação do modelo</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>59</b>
<b>4.1</b>	<b>Diagramas de fases da mistura petróleo + <math>\text{CO}_2</math></b>	<b>59</b>
<b>4.2</b>	<b>Teor de <math>\text{CO}_2</math> através de aquecimento e curva pressão x temperatura</b>	<b>63</b>
4.2.1	Influência da temperatura do ponto de partida	65
4.2.2	Influência da pressão no ponto de partida	68
4.2.3	Influência da presença de água	72
4.2.4	Influência das unidades de medida na aferição do teor de $\text{CO}_2$	74
4.2.5	Influência da equação de estado (EoS)	75
<b>4.3</b>	<b>Medição do teor de <math>\text{CO}_2</math> apenas na fase vapor como referência para valor total</b>	<b>78</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>85</b>

<b>5.1</b>	<b>Trabalhos Futuros</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE A – TABELAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS UTILIZADAS PELO ASPEN HYSYS®</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS</b>	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em sua forma mais pura, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) vem sendo utilizado há bastante tempo na indústria alimentícia, em bebidas gaseificadas, na indústria farmacêutica, em procedimentos de hemodiálise, na medicina estética e em equipamentos de segurança, como os extintores. Ele existe livre na natureza, utilizado pelas plantas em sua fotossíntese e também como produto pela queima de madeira e combustíveis fósseis. No entanto, para a indústria de óleo e gás é principalmente um contaminante a ser descartado (SOUZA *et al.*, 2020). Embora normalmente considerado como gás, o  $\text{CO}_2$  possui comportamento complexo em altas temperaturas e pressões, como nas condições do pré-sal. O  $\text{CO}_2$  pode deixar a condição de estado gasoso para a de fluido denso ou supercrítico. Conforme evidenciado na Figura 1.1, o  $\text{CO}_2$  tem como ponto crítico valores considerados típicos de serem obtidos na indústria do petróleo: temperatura de  $31,29\text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de  $7,384\text{ MPa}$ . No estado supercrítico, pequenas alterações na pressão e temperatura podem alterar completamente o estado do fluido, repercutindo na massa específica, que pode mais do que dobrar em pequeno intervalo, vide Tabela 1.1 (BORGNAKKE; SONNTAG, 2009). Em tais situações, não raras de ocorrerem na produção do pré-sal, o  $\text{CO}_2$  mantém a viscosidade e fluidez de um gás, porém com densidade típica de líquido, entre outras alterações.



Fonte: adaptado de (CREDIBLE CARBON 2022).

Tabela 1.1 — Variações da massa específica do CO<sub>2</sub> entorno do ponto crítico

Temperatura °C	Pressão MPa	Vol. Específico m <sup>3</sup> /kg	Massa Específica kg/m <sup>3</sup>	Fase
30,0	7,0	0,00375	266,60	Vapor Superaquecido
31,29	7,38	0,00287	347,95	Fluido Denso
30,0	7,38	0,00155	644,75	Líquido Comprimido

Fonte: (BORGNAKKE & SONNTAG, 2009).

Em 2006, a Petrobras fez a importantíssima descoberta dos reservatórios do pré-sal no Brasil. Tais descobertas trouxeram enormes oportunidades e desafios, simultaneamente. As oportunidades estariam relacionadas à impressionante quantidade de óleo armazenado em suas rochas, por outro lado, surgiu uma extensa lista de desafios a serem resolvidos. A profundidade total - a distância entre a superfície do mar e os reservatórios de petróleo abaixo da camada de sal - pode chegar a 7 mil metros (PPSA, 2020), considerando profundidades que variam de 1.000 a 2.200 metros de lâmina d'água e até 5.000 metros de profundidade abaixo do leito marinho, valores típicos. A produção de petróleo com elevada razão gás-óleo (RGO), superior a 500 Nm<sup>3</sup> de gás por m<sup>3</sup> de óleo produzido, juntamente com altos níveis de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), é uma barreira tecnológica que ainda não foi totalmente superada (SANTOS *et al.*, 2017). A extrema profundidade da água combinada com o grande volume de gás natural traz vários desafios associados à Exploração & Produção (E&P). O alto teor de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um dos principais desafios tecnológicos (SOUZA *et al.*, 2019).

Desde o início do projeto da primeira produção piloto, no campo de Tupi, Petrobras e seus parceiros consideraram, como premissa para o desenvolvimento da Bacia de Santos, não emitir o CO<sub>2</sub> a ser produzido em solução com o gás natural. Para atingir este objetivo, quando necessário, as plantas de processamento foram projetadas com um complexo sistema de separação, o qual remove o CO<sub>2</sub> dos hidrocarbonetos gasosos. A corrente rica em CO<sub>2</sub> é comprimida para alta pressão e reinjetada no reservatório de produção. Em 2010 foram descritos os primeiros estudos para definir alternativas para o armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> a ser produzido a partir dos reservatórios do Pré-sal da Bacia de Santos (PPSBS), (COSTA FRAGA *et*

*al.*, 2015).

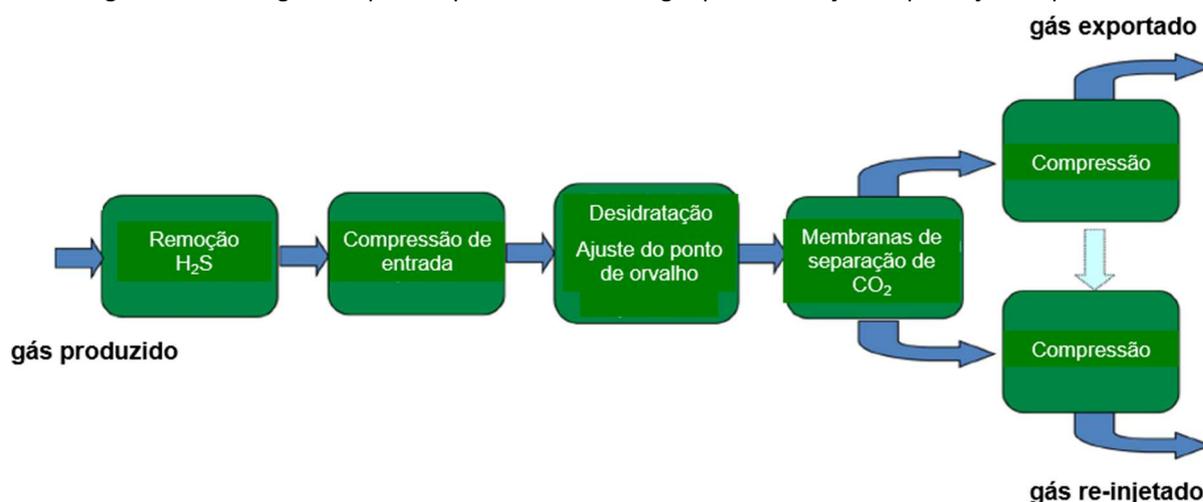
Mais tarde, (PIZARRO; BRANCO, 2012) salientaram as vantagens da utilização da fase gasosa rica em CO<sub>2</sub> no processo de Recuperação Avançada de Óleo, do inglês *Enhanced Oil Recovery* (EOR). Eles também mostraram os primeiros resultados a partir do projeto Piloto de Lula, onde o gás miscível com alto teor de CO<sub>2</sub> está sendo injetado alternando com água (Water Alternating Gas – WAG) para testar a viabilidade do método neste cenário desafiador. Atualmente, o EOR tem sido amplamente utilizado, além de ser considerado como melhor alternativa econômica para evitar a ventilação deste gás de efeito estufa para a atmosfera. Adicionalmente, o CO<sub>2</sub> diminui a viscosidade do óleo, por sua interação com o óleo, facilitando o deslocamento dos hidrocarbonetos por dentro do reservatório e conseqüentemente, aumentando o fator de recuperação na produção de petróleo. Este é um método com duplo benefício por propiciar um destino ambientalmente correto ao CO<sub>2</sub> além do aumento da atratividade econômica através da maior produção de óleo e gás do reservatório (MELO, 2019).

Além do mais, questões de garantia do escoamento podem ter impacto significativo no desenvolvimento de algumas áreas do pré-sal. Parafina, incrustações inorgânicas e formação de *plug* de hidratos compreendem as principais preocupações em algumas áreas. Considerando a combinação destes problemas-chave, a adequabilidade e compatibilidade de produtos químicos aparecem como uma questão importante (BELTRÃO *et al.*, 2009).

Tais condições levaram à aplicação de processos alternativos para o tratamento de gás em ambiente *offshore*, tais como peneira molecular para desidratação, leito fixo para remoção de H<sub>2</sub>S e membranas para a remoção de CO<sub>2</sub>. Além disso, devido a altas vazões e queda de pressão envolvida na área de tratamento de gás, um aumento no número de equipamentos tais como compressores, trocadores de calor e vasos *scrubbers* são necessários para atingir os valores necessários de alta pressão para a injeção de CO<sub>2</sub> nas zonas de produção para os propósitos de EOR. A Petrobras e parceiros têm trabalhado desde 2008 com o objetivo de melhorar o desempenho do processamento existente, tecnologias de compressão e patrocinando inovações para lacunas tecnológicas com melhorias no CAPEX e no OPEX tais como: zeólitas com nanomateriais para desidratação, óxidos metálicos de alta capacidade para remoção de H<sub>2</sub>S sob influência de CO<sub>2</sub>, novos

materiais para membranas (cerâmicas e tubos de carbono) e separação de CO<sub>2</sub> em fase densa. O objetivo do uso combinado de tais iniciativas é a redução do peso e área ocupada por equipamentos (*footprint*), maior eficiência e reduzir o consumo de energia com projetos modulares (BIDART *et al.*, 2015). A Figura 1.2 apresenta um fluxograma simplificado do processamento de gás e sistema de compressão.

Figura 1.2 – Fluxograma típico de processamento de gás para instalação de produção do pré-sal



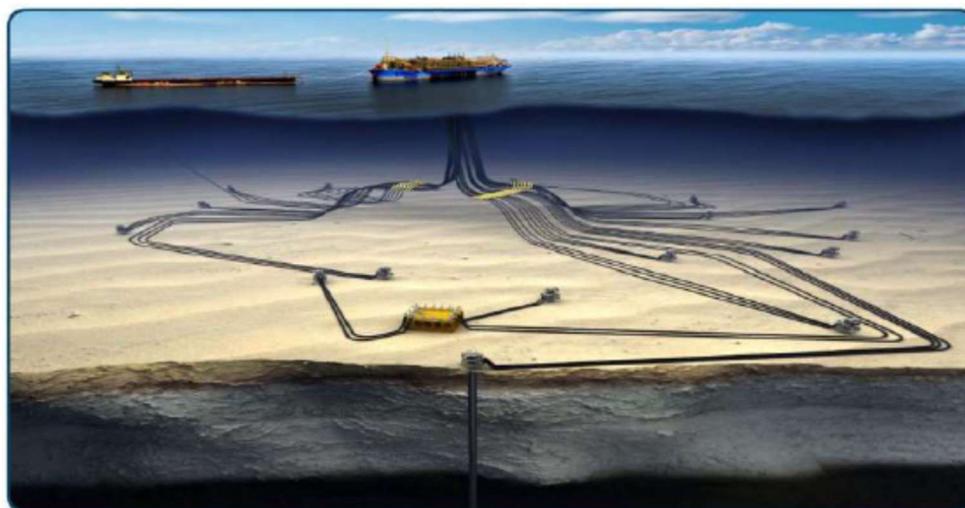
Fonte: BIDART *et al.*, 2015.

Com relação ao processamento de gás a solução adotada nos projetos do pré-sal tem sido o emprego do processo de permeação por membranas, separando o CO<sub>2</sub> do gás natural, seguido da recompressão e reinjeção do gás, com alto teor de CO<sub>2</sub>, de volta aos reservatórios (COSTA FRAGA *et al.*, 2014). Portanto, a composição da vazão dos poços produtores varia ao longo do tempo com o aumento da quantidade de água e CO<sub>2</sub> devido à constante injeção de água e reinjeção de CO<sub>2</sub> (GALLO *et al.*, 2017). Além disso, a separação de CO<sub>2</sub> do gás natural em uma unidade flutuante *offshore* de produção é uma tarefa complexa e difícil (BELTRÃO *et al.*, 2009), (ALLAHYARZADEH-BIDGOLI *et al.*, 2020).

Tradicionalmente, a Unidade de Produção (plataforma), atinge sua capacidade plena de produção pelo recebimento de correntes de diversos poços produtores. O projeto de desenvolvimento da produção do campo de Lula Alto (Figura 1.3), por exemplo, contemplou 11 poços de produção, 6 para injeção de água e 3 para injeção de gás (CAMPOS *et al.*, 2017). Os poços produtores fornecem fluxo de óleo, gás, água e CO<sub>2</sub> em valores variáveis ao longo do tempo o que traz desafios adicionais em

virtude da constante injeção de água e reinjeção de CO<sub>2</sub> fazendo com que os valores de tais contaminantes sejam sempre crescentes. No caso específico de atuação do CO<sub>2</sub> junto com o fluxo de petróleo, gás e água, o CO<sub>2</sub> dissolve-se parcialmente em todas estas citadas substâncias alterando suas características físico-químicas. Como consequência, a solubilidade do CO<sub>2</sub> no óleo modifica suas propriedades, como por exemplo, sua densidade e viscosidade. Adicionalmente, o CO<sub>2</sub> pode se manifestar tanto na condição livre quanto dissolvido no óleo, no gás e na água em taxas diferentes. Portanto, para qualquer atividade de medição de vazão dos fluidos ou controle operacional, se faz necessário conhecer tais comportamentos.

Figura 1.3 – Esquemático do Sistema Submarino de Lula Alto



Fonte: Campos *et al.*, 2017.

### 1.1 Definição do problema

A presença de altos teores de CO<sub>2</sub> nos reservatórios do pré-sal traz inúmeros novos desafios para questões tais como materiais, processamento de gás, gerenciamento de reservatórios e medição de vazão tanto nas linhas de produção quanto nas de injeção.

A alta pressão parcial de CO<sub>2</sub> indica a necessidade de utilização de metalurgia especial nas partes expostas ao fluido produzido, pois o índice de corrosão do aço carbono pode ser muito alto nesses casos. Para prevenir corrosão sob este ambiente, o processo de seleção de materiais deve considerar não tão somente o uso de ligas resistentes às partes expostas ao fluido de produção, como também o uso de

revestimentos e inibidores químicos de corrosão (BELTRÃO *et al.*, 2009).

A capacidade de processar correntes de gás com alto índice de contaminação por CO<sub>2</sub> é limitada e restrita à capacidade projetada e construída da instalação. Eventualmente ocorrência da redução prática de tal capacidade em virtude de problemas de manutenção, ou meramente operacionais, podem causar a necessidade de redução das vazões produzidas de óleo e gás associado, ou seja, a produção da plataforma.

### 1.1.1 Medição Multifásica de Vazão

As empresas produtoras de petróleo e gás, normalmente, utilizam tecnologias tais como medição de vazão ou fluxo multifásico, que permite o monitoramento das vazões de óleo, gás e água em tempo real (BIEKER *et al.*, 2010). Tais medidores de vazão geralmente fornecem suas informações sobre as condições do medidor, ou seja, pressão e temperatura da linha. As unidades de medida utilizadas nos relatórios de produção dependem da legislação de cada país e, no caso do Brasil, precisam ser reportadas em volumes de água, óleo e gás em condições padrão (standard – 101,325 kPa @ 20°C (ANP, 2008)). Portanto, o cumprimento de tal tarefa requer conhecimento das propriedades dos fluidos Pressão-Volume-Temperatura (PVT) para transmitir os resultados às condições padrão de pressão e temperatura, o que requer informações adicionais relacionadas à interação entre os fluidos e suas respectivas mudanças de fase, independentemente do tipo ou tecnologia usados pelo sistema de medição (PINGUET e KUCZYNSKI, 2020). Além disso, esses autores afirmam que os medidores que trabalham em pressão e temperatura muito altas, como medidores de vazão multifásicos submarinos (MVMs), são particularmente afetados pelo uso das citadas informações PVT por dois motivos principais: a correção significativa necessária para converter os fluxos medidos nas condições padrão e o fato de que os fluxos são medidos sem separação entre os fluidos. Nas condições do medidor, há uma série de interações que precisam ser levadas em consideração, como a grande quantidade de gás dissolvido no óleo e na água e as frações de condensado, que apresentam valores diferentes quando nas condições padrão e nas condições de pressão e temperatura em que se encontra o medidor.

O fato é que a indústria de produção de petróleo lida com “fluidos vivos”. Nestes

há uma forte e constante interação entre os fluidos componentes das correntes de produção onde os medidores de vazão multifásicos obtêm suas leituras em condições locais de pressão e temperatura, muitas vezes submarinas (PINGUET *et al.*, 2012).

Hollander *et al.*, (2007) salientam que o uso de dados PVT, apesar de necessários para converter as vazões em condições padrão, pode não ser abordado adequadamente por diversos fabricantes de medidores multifásicos. É sugerido duas formas de superar tal tarefa: estimar propriedades de petróleo, água e gás utilizando correlações publicadas ou usando dados de um pacote de software de relatório PVT modelado a partir de uma Equação de Estado (EoS). O primeiro, com muito cuidado, pode ser estendido até 5.000 psia e o segundo precisa de um especialista em comportamentos de fases.

Adicionalmente, tais medidores não foram projetados para a medição da vazão com elevados níveis de CO<sub>2</sub> e não existem na atualidade medidores comerciais com tal finalidade. Para cada condição de pressão e temperatura, existe uma diversidade de características e mudanças na interação do CO<sub>2</sub> com o gás natural, óleo e água produzidos (BAXTER *et al.*, 2020).

Portanto, a medição de altos níveis de CO<sub>2</sub> nos fluxos de produção do pré-sal ainda é um desafio tecnológico não totalmente endereçado, o que pode eventualmente limitar a otimização total dos sistemas operacionais de produção. Existe uma complexidade significativa para identificar com precisão a porcentagem de CO<sub>2</sub> nos fluxos de produção devido ao seu comportamento termodinâmico dependente da pressão e da temperatura, em grande parte afetado pela maneira como o CO<sub>2</sub> interage no fluxo multifásico (PASQUALETTE *et al.*, 2017).

Assim, a existência de um método ou equipamento que possa informar de forma adequada o real teor de CO<sub>2</sub> nas citadas correntes de produção, poderia permitir um ajuste mais preciso das vazões de óleo, gás e água.

## 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar conceitos de um sistema de medição do teor de CO<sub>2</sub> para escoamento multifásico em pressões submarinas, de forma que tal resultado possa subsidiar o desenvolvimento de instrumentação adequada para o monitoramento do percentual de CO<sub>2</sub> numa corrente de produção de óleo e gás entre

o poço produtor e a plataforma.

Os objetivos específicos são:

- Propor o conceito de um sensor de CO<sub>2</sub> em fluxo multifásico de produção;
- Desenvolver um modelo computacional para simular o comportamento de um medidor de CO<sub>2</sub> nas condições de produção de óleo e gás entre o poço *offshore* e a plataforma;
- Validar o modelo desenvolvido com dados da literatura;
- Analisar o comportamento do medidor de CO<sub>2</sub> através do modelo desenvolvido.

### 1.3 Importância da pesquisa

O CO<sub>2</sub> é um gás de efeito estufa bem conhecido, considerado como principal contribuidor para o mecanismo de mudanças climáticas responsável pelo aquecimento global.

Considerado contaminante frequente na produção de petróleo e gás, normalmente em baixos teores, são aceitáveis até 3,0% no gás transportado para consumo (ANP, 2008). No entanto, nos reservatórios do pré-sal podem alcançar valores de até 79% mol (GAFFNEY, 2010). Trazendo inúmeros desafios relacionados ao processamento do gás e corrosão agressiva em equipamentos pela sua interação com a água, também inerente aos reservatórios e processos de produção. Dependendo dos níveis alcançados, podem permitir ou prejudicar a plena produção do poço à plataforma, pois junto com o teor de água e H<sub>2</sub>S formam contaminantes que demandam sistemas de processamento complexos e dedicados estabelecendo limites à otimização plena dos sistemas operacionais de produção. A informação em tempo real de tais valores permite a otimização em tempo real da produção de óleo e o gás a ele associado contribuindo assim tanto para a redução de perdas na produção de petróleo e gás quanto auxiliando numa menor emissão de gases nocivos que aceleram o efeito estufa.

## 1.4 Motivação

Os valores de CO<sub>2</sub> transferidos nas vazões produzidas necessitam um monitoramento contínuo em virtude de haver todo um sistema de processamento de gás com membranas para separação e descarte deste contaminante principal. Para que este citado sistema funcione adequadamente a medição com acurácia do CO<sub>2</sub> produzido é fundamental.

Diversos trabalhos buscaram o desenvolvimento da análise de fluidos de fundo de poço – *downhole fluid analysis* (DFA) para verificar a composição de misturas junto aos reservatórios, incluindo o CO<sub>2</sub>. Como exemplo pode-se citar ferramenta, que será mais bem detalhada no capítulo 2, a qual utiliza espectrômetro de grade combinado com espectrômetro de matriz de filtro em condição de avaliar até cinco grupos: metano, etano, propano a butano, C6+ e CO<sub>2</sub> (DONG *et al.*, 2008; ZUO *et al.*, 2008). No entanto, não foi identificado produto comercial para medição de teor de CO<sub>2</sub> em escoamento multifásico para uso em ambiente de produção de óleo. Equipamentos comerciais existem apenas para fases gasosas utilizando absorção no infravermelho e eletroquímicos. Portanto tal lacuna motiva a produção deste trabalho visando contribuir para possíveis soluções.

## 1.5 Limites e limitações

- Este trabalho tem como o foco a modelagem de possíveis soluções para este problema ainda não totalmente endereçado. Não fez parte do escopo a realização de parte experimental. Serão utilizadas tão somente informações fornecidas por trabalhos qualificados;
- Os métodos propostos foram simulados em fluxo multifásico com composição e condições operacionais da indústria petrolífera no pré-sal. As simulações obtidas para as condições termodinâmicas das misturas não proporcionaram condições que não fossem de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e vapor (EV), embora, conforme será demonstrado mais adiante, eventualmente outras condições de equilíbrio de fases podem ocorrer;
- O modelo desenvolvido não foi simulado em composições com salmoura;
- O programa ASPEN HYSYS® é mais utilizado em projetos de engenharia

embora cada vez mais venha sendo ampliada sua utilização em trabalhos científicos.

## **1.6 Organização do projeto de tese**

Este documento apresenta quatro capítulos e está estruturado da seguinte forma:

- ⇒ Capítulo 1 - Introdução: Apresenta o projeto de tese definindo o problema, objetivos, importância, motivações, limites e abordagem metodológica.
- ⇒ Capítulo 2 - Revisão da literatura: Apresenta os resultados de alguns estudos sobre medição do teor de CO<sub>2</sub> na produção de petróleo e gás. O capítulo também descreve algumas características dos comportamentos de fases das misturas de óleo-gás-CO<sub>2</sub> considerados fundamentais para medição do CO<sub>2</sub> na produção multifásica.
- ⇒ Capítulo 3 - Método de pesquisa: Apresenta os procedimentos que foram utilizados para organizar a pesquisa, propostas de abordagem e verificação de oportunidades.
- ⇒ Capítulo 4 – Resultados e Discussão: Apresenta simulações emulando um medidor de CO<sub>2</sub> e o desenvolvimento das citadas oportunidades.
- ⇒ Capítulo 5 –Considerações Finais: Analisa as expectativas atingidas por este projeto e possíveis lacunas a serem preenchidas.

## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 Características dos fluidos na produção de óleo e gás**

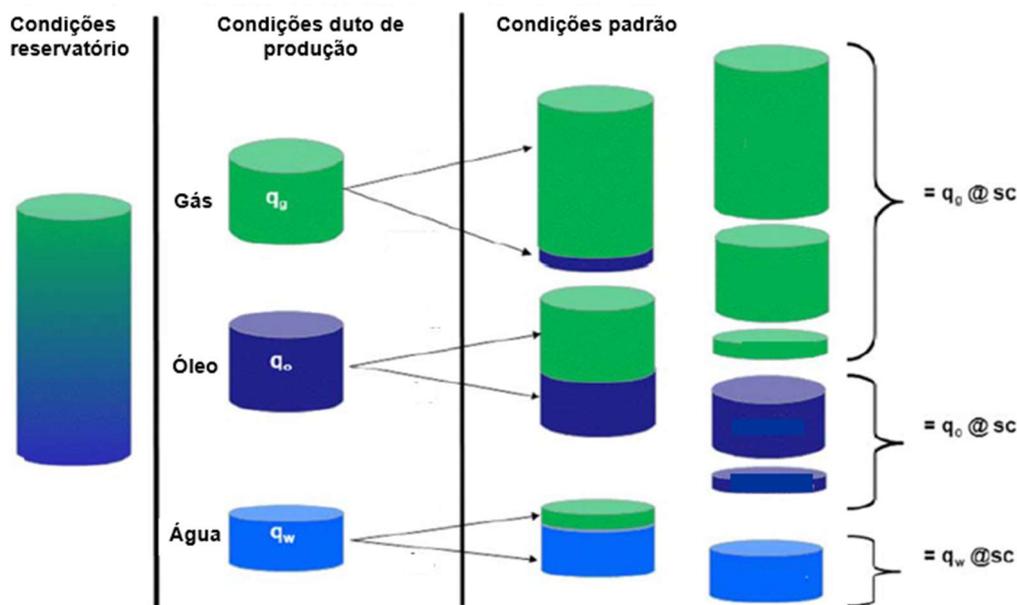
Um reservatório de petróleo produz óleo, gás natural e água. Depósitos orgânicos podem ocorrer nas linhas de produção submarina tais como parafinação, hidratos de gás e inorgânicos (e.g., incrustações de sulfato de bário). A composição do petróleo varia significativamente de acordo com cada reservatório (localização e tipo de bacia sedimentar). Tais características definirão as instalações de produção. No caso do predomínio das cadeias menores, o reservatório será considerado produtor de gás, caso contrário, com forte predomínio das cadeias maiores será considerado produtor de óleo pesado com alta viscosidade. Adicionalmente, suas condições originais de pressão e temperatura irão definir se o estado em que o petróleo se encontra, dentro da rocha produtora é monofásico com todo óleo dissolvido na fase líquida, bifásico (óleo e gás livre) ou mesmo trifásico pela presença de água nos reservatórios (OLIVEIRA, 2003).

Um reservatório pode conter compostos com até cerca de 200 átomos de carbono. Podem ser considerados como os principais constituintes do petróleo e divididos em parafinas, naftênicos e aromáticos. Na grande maioria das situações nos reservatórios, devido à diferença de viscosidade, entre outros fatores, a mobilidade da água é superior à do petróleo, causando um efeito indesejável para a produção pois a água tende a sobrepor o fluxo de óleo chegando mais facilmente aos equipamentos de produção. Caso o comportamento fosse como um fluxo unidimensional, era de se esperar que a água empurrasse o petróleo. Simulações, no entanto, demonstram que a água, quando injetada, cria uma frente esférica que vai se deformando à medida que se aproxima do poço produtor, prevalecendo sua presença no final e reduzindo o potencial da taxa de recuperação (BRITTO, 2020).

Conforme o exemplo na Figura 2.1.1, verifica-se uma mistura inicialmente de petróleo e água, somente na condição líquida devido à pressão mais elevada dentro do reservatório. Durante o seu deslocamento, começa a ocorrer a liberação de gases já no fundo do poço e nas tubulações submarinas durante seu fluxo em direção à plataforma de produção. Ao passo que ocorre o seu escoamento, segue incrementando tal liberação pela tubulação de produção conforme a queda de pressão até atingir seu mínimo valor no separador de produção. Logo após, os fluidos são

medidos e transformados para 101,35 kPa@20°C, condições de pressão e temperatura padrão (*standard condition-sc*), permitindo a realização de sua totalização ( $q_g$ ,  $q_o$  e  $q_w$  – vazões finais de gás, óleo e água) para as instituições competentes (PINGUET *et al.*, 2012).

Figura 2.1.1 – *Flashing* em um sistema de produção de 3 fases (água/óleo/gás).

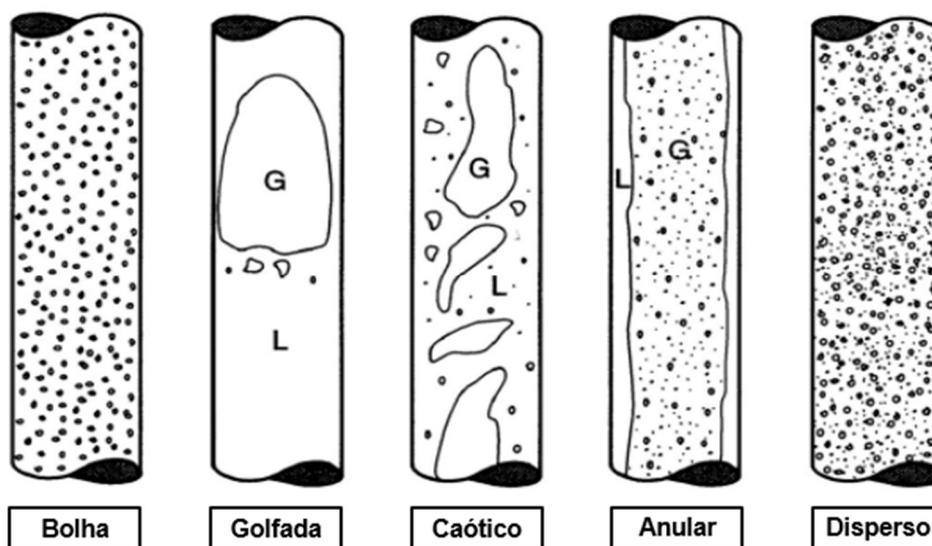


Fonte: adaptado de PINGUET *et al.*, 2012.

Segundo Brill and Mukherjee (1999), quando existe o fluxo vertical em poços de produção de petróleo, em equilíbrio líquido-vapor, este pode apresentar diversos padrões de escoamento, conforme demonstrado na Figura 2.1.2. A predição do padrão de escoamento que ocorre em um poço em determinada localidade é extremamente importante. (BRILL e BEGGS, 1991) sumarizaram numerosas investigações que descreveram padrões de escoamento em poços e fizeram tentativas de predição quando ocorrem.

O padrão de escoamento do fluxo multifásico vai depender das forças físicas e das interações que atuam sobre as diferentes fases que ocorrem durante a elevação dos citados fluidos exercendo profunda influência nas perdas de cargas que variam de acordo com o padrão apresentado em cada trecho refletindo a complexidade do fluxo multifásico. O primeiro passo para o cálculo da perda de carga em fluxo multifásico é exatamente a definição concomitante dos referido padrões de escoamento (LI *et al.*, 2014).

Figura 2.1.2 – Padrões de escoamento vertical ascendente: Bolhas (*Bubble*), Golfada (*Slug*), Caótico (*Churn*), Anular (*Annular*) e Disperso (*Disperse*).



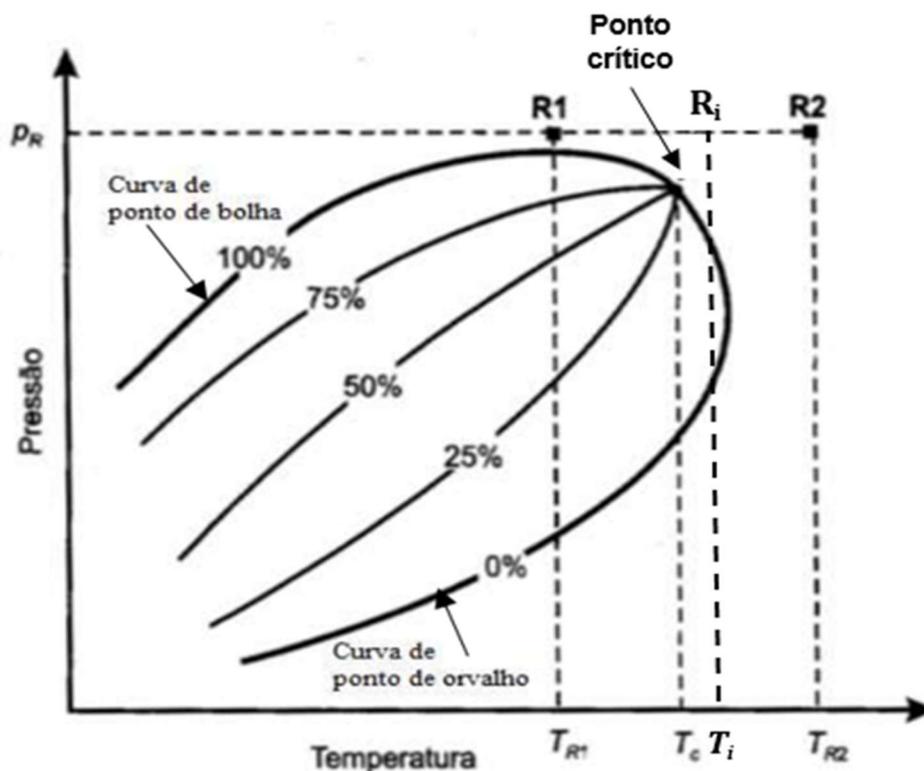
Fonte: adaptado de BRENNEN, 2005.

A classificação dos referidos padrões de escoamento não é um total consenso entre os diversos autores, (THOMAS *et al.*, 2001) além de nomenclatura diferente não cita o padrão de fluxo multifásico anular, por exemplo. No fundo do poço, frequentemente ocorre o padrão de fluxo bolha devido a predominância de líquido, existindo a fase gasosa apenas através de pequenas bolhas que se movem em pequenas velocidades. Nesta etapa, a fase gasosa tem pouco efeito no gradiente vertical de pressão. Conforme o fluxo se eleva na coluna de produção há uma redução de pressão, aumentando a liberação do gás que sai de solução, coalescendo até a formação de bolhas maiores suficientes para a formação de golfadas de líquido. Bolsões de gás e golfadas de líquido se deslocam para a superfície com velocidades variáveis. Nesta etapa o gradiente vertical de pressão é influenciado tanto pela fase líquida quanto pela fase gasosa sendo este padrão de fluxo o mais comum em poços de petróleo. Na medida em que o gás continua aumentando sua parcela presente no escoamento, existiria pelo menos uma fase de transição quando seria alcançado um padrão onde o líquido encontra-se disperso em gotas de diversos tamanhos. Portanto, diversos padrões poderão ocorrer no mesmo poço de produção durante a ascensão dos fluidos em direção à plataforma. Tais comportamentos dinâmicos devem-se à diferença de velocidade entre as diversas fases e à geometria do escoamento entre elas influenciando gradientes de pressão ao longo da coluna de produção.

O comportamento de qualquer mistura de hidrocarbonetos pode ser representado através de um diagrama de fases como o de uma mistura na Figura 2.1.3. A curva de ponto de bolha e do ponto de orvalho dividem o diagrama em uma região de misturas líquidas, uma região de misturas gasosas e uma região em que uma parte da mistura está no estado líquido e a outra parte no estado gasoso. A condição que identifica um reservatório com presença predominante de óleo é representada pela localização do ponto R1 e um reservatório com predominância da fase gasosa é representada pelo ponto R2. Havendo perda de pressão, pela linha vertical pontilhada do reservatório a partir do ponto R1, haverá o atingimento da linha de ponto de bolha (*bubble point*) liberando gás aprisionado dentro da fase líquida. Caso a perda pressão continue, a fase líquida reduz de 100% a 0%, quando é atingida a linha do ponto de orvalho (*dew point*). Já à direita do diagrama de fases, o ponto R2 identifica as condições do que seria um reservatório de gás. Este não é afetado pela perda de pressão. O ponto crítico separa a curva do ponto de bolha (100 % líquido) e a curva de ponto de orvalho (0% de líquido), (ROSA *et al.*, 2006).

No entanto, a região do diagrama de fases à direita do ponto crítico até o limite da curva de ponto de orvalho, é denominada de região do gás retrógrado. Acima do diagrama de fases a mistura de hidrocarbonetos se apresenta exclusivamente na condição vapor (gás). Verifica-se como exemplo, a linha vertical que representa a temperatura intermediária  $t_i$ , à direita do ponto crítico, cuja pressão inicial do reservatório  $R_i$  é representada na Fig. 2.1.3. Considerando que durante o desenvolvimento da produção, a temperatura do reservatório normalmente apresenta pouca alteração, à medida que a pressão do reservatório se reduz, ocorre o fenômeno da condensação retrógrada, ou seja, surge uma fase líquida ou também chamada condensado de gás. Se a pressão continuar reduzindo abaixo do ponto de orvalho, a fase líquida desaparece. Um reservatório cuja produção final seja realizada nesta referida região é denominado de reservatório de óleo volátil (PEDERSEN E CHRISTENSEN, 2007), (ROCHA, 2014). Inclusive deve-se registrar a existência de condensação retrógrada em reservatório de gás contendo 80% de CO<sub>2</sub> (molar) no Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos (PPSBS) em trabalho de modelagem executado por (PINTO *et al.*, 2016).

Figura 2.1.3 – Diagrama de fases de uma mistura de hidrocarbonetos



Fonte: adaptado de ROSA *et al.* (2006)

## 2.2 Equações de estado

A maioria dos cálculos de Pressão-Volume-Temperatura (PVT) misturas de gás e petróleo são baseados em equações de estado denominadas cúbicas. A primeira equação de estado cúbica que tentou expressar matematicamente o comportamento de mistura foi de Van der Waals em 1873 (Eq.2.2.1). Van der Waals sugeriu uma continuidade entre gases e líquidos, de modo que com apenas uma equação pudesse descrever o comportamento PVT (Pressão, Volume molar e Temperatura) da fase líquida e a fase de vapor. Para isso, introduziu, na sua equação, parâmetros específicos de cada composto puro que indicam a contribuição de forças de interação atrativas e repulsivas de cada molécula, sendo um de atração (Eq. 2.2.2) e um de repulsão (Eq. 2.2.3), onde  $a$  e  $b$  são constantes positivas; quando são nulas obtém-se a equação dos gases perfeitos (PEDERSEN e CHRISTENSEN, 2007).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{Eq. 2.2.1})$$

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (\text{Eq. 2.2.2})$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (\text{Eq. 2.2.3})$$

Em 1949, Redlich & Kwong apresentou sua proposta de evolução da equação de Van der Waals (Eq. 2.2.4 – 2.2.7):

$$P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}.V.(V+b)} \quad (\text{Eq. 2.2.4})$$

$$a = \frac{0,42748.R^2.T_c^{2,5}}{P_c} \quad (\text{Eq. 2.2.5})$$

$$b = \frac{0,08662.R.T_c}{P_c} \quad (\text{Eq. 2.2.6})$$

$$\frac{P}{P_c} = \frac{T}{2T_c} \quad (\text{Eq. 2.2.7})$$

Onde o equilíbrio PVT depende, entre outros parâmetros, da constante universal de gases ( $R$ ), pressão e temperatura crítica ( $P_c$  e  $T_c$ ).

Em 1972 Giorgio Soave modificou a referida equação de estado cúbica difundida por Redlich & Kwong, a qual obtinha um bom grau de precisão no cálculo volumétrico de propriedades térmicas de substâncias puras e misturas, porém necessitavam melhor desempenho para cálculos nas regiões de equilíbrio líquido-vapor (ELV), originando assim a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (SOAVE, 1972). Suas principais alterações foram a substituição do termo  $1 / \sqrt{T}$  pela função polinomial  $\alpha(T, \omega)$  dependente do fator acêntrico  $\omega$ , da temperatura  $T$  e da temperatura reduzida  $T_r = (T/T_c)$ .

$$P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a.\alpha(T)}{V.(V+b)} \quad (\text{Eq. 2.2.8})$$

onde,

$$\alpha(T) = [1 + (0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,17613 \omega_i^2) \cdot (1 - T_{ri}^{2,5})]^2 \quad (\text{Eq. 2.2.9})$$

(Peng & Robinson, 1976), mais adiante, criaram uma das equações mais citadas em trabalhos envolvendo misturas de gás e petróleo, tendo em vista as limitações de modelos anteriores:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a \cdot \alpha(T)}{V^2 + 2Vb - b^2} \quad (\text{Eq. 2.2.10})$$

$$a = \frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{Eq. 2.2.11})$$

$$b = \frac{0,07780 \cdot RT_c}{P_c} \quad (\text{Eq. 2.2.12})$$

Em 1998, a equação de estado de Peng-Robinson (PR), como derivação da forma de Van der Waals, era considerado um sucesso incomparável da termodinâmica aplicada à engenharia química. Demonstrou que para sistemas contendo hidrocarbonetos leves, gases permanentes, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio, seus resultados foram considerados amplos e confiáveis para aplicação no cálculo do equilíbrio líquido-vapor (ELV) (WU e PRAUSNITZ, 1998). No entanto, ressaltavam a necessidade de extensões para inclusão de água e misturas aquosas de hidrocarbonetos e, segundo, para inclusão de salmoura em misturas aquosas de hidrocarbonetos para temperaturas abaixo de 100 °C.

Atualmente, a representação do comportamento de misturas com hidrocarbonetos e contaminantes, as equações de estado Peng Robinson (PR) e Soave Redlich Kwong (SRK) têm sido indicadas, para aplicações em processamento de gás, refinaria e petroquímica; misturas apolares ou moderadamente polares, por exemplo, hidrocarbonetos e dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio. Também, podem ser utilizadas em misturas químicas polares ou não ideais caso funções alfa e regras de mistura apropriadas estiverem presentes (HAYDARY, 2019). Esta última

afirmação parece ser o caso da utilização do ASPEN HYSYS<sup>®</sup> neste trabalho que privilegiou a utilização da EoS PR em grande parte das simulações envolvendo hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>, inclusive eventualmente com inclusão moderada de água (até 20% de massa na mistura), conforme será demonstrado no capítulo 4.2.3. Portanto, observa-se também que o programa ASPEN HYSYS<sup>®</sup> utiliza equações adaptadas com tratamento especial na inclusão de uma série de outros componentes tais como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e HO<sub>2</sub>, este último com restrições.

No entanto, a melhor EoS depende das propriedades e condições do fluido. Para gases naturais pobres, uma investigação de 15 EoS's alternativas concluiu que as famílias RK (incluindo SRK) são superiores para prever pontos de orvalho de gases ricos do que as famílias PR (NASRIFAR e BOLLAND, 2005). Nos fluidos dos reservatórios do pré-sal brasileiro, componentes pesados de n-alcanos são encontrados em altas concentrações e desempenham um papel essencial nas pesquisas relacionadas. Os componentes com alto teor de carbono afetam a temperatura e pressão críticas do fluido e alteram seu caráter (ALLAHYARZADEH-BIDGOLI *et al.*, 2020). Para este tipo de reservatórios de petróleo, a PR EoS tem sido amplamente utilizada em análises termodinâmicas (GALLO *et al.*, 2017), alcançando boa concordância com dados experimentais.

A alta porcentagem de CO<sub>2</sub> nos fluidos dos reservatórios do pré-sal afeta o comportamento termodinâmico do fluido, pois a solubilidade do CO<sub>2</sub> para cada fase difere, trazendo complexidade adicional ao fluxo multifásico. Peng-Robinson EoS, tem sido usado com sucesso para modelos termodinâmicos nessas condições e provado ser eficaz na análise termodinâmica de misturas com alta relação gás-óleo (RGO) e alto teor de CO<sub>2</sub> (PASQUALETTE *et al.*, 2017; PASQUALETTE *et al.*, 2020; LUCAS *et al.*, 2016; SIMONCELLI *et al.*, 2020).

O cálculo de propriedades físicas e equilíbrio de fases de multicomponentes com base na termodinâmica e de equações de estado, tornou-se possível de ser realizado em segundos graças ao desenvolvimento da tecnologia computacional (FERREIRA, 2018). Dentro deste aspecto diversos *softwares* têm sido utilizados por pesquisadores nos últimos anos tais como: simulador EMSO (SOUZA *et al.*, 2019). Multiflash (PASQUALETTE *et al.*, 2020) e inúmeros outros desenvolvidos e utilizados pela indústria do petróleo. Considerando que este trabalho tem entre seus objetivos contribuir de maneira prática para possíveis soluções de engenharia na medição do

teor de CO<sub>2</sub>, o ASPEN HYSYS<sup>®</sup> foi selecionado em virtude de sua ampla aplicação e elevada confiabilidade em projetos envolvendo a indústria petrolífera, química e petroquímica, entre outras. Tem um aspecto negativo o fato de não ser de livre acesso.

Portanto, ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, desenvolvido pela Aspentech, é uma poderosa ferramenta de simulação de engenharia, tendo sido criada com respeito à arquitetura do programa, design de interface, recursos de engenharia e operação interativa. Os recursos integrados de estado estacionário e modelagem dinâmica permitem que o mesmo modelo possa ser avaliado em diversas perspectivas com total compartilhamento de informações de processo e representaram um avanço significativo na indústria de *software* de engenharia (HAMID, 2007). (HAYDARY, 2019) complementa que ASPEN HYSYS<sup>®</sup> contém enormes bibliotecas de produtos químicos convencionais e bancos de dados de suas propriedades. No caso de componentes não convencionais, os simuladores usam abordagens específicas, estes são classificados em diferentes categorias tais como ensaios, misturas, pseudocomponentes, sólidos não convencionais, polímeros e assim por diante.

Com relação às equações de estado (EoS), ASPEN HYSYS<sup>®</sup> contém, em seus arquivos, bibliotecas com disponibilidade de uma notável variedade de equações de estado derivadas de Peng-Robinson (PR) ou Soave-Redlich-Kwong, por exemplo. A equação PR EOS padrão deste trabalho pelo citado programa inclui parâmetros de interação binária e pode ser detalhada da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{Eq. 2.2.13})$$

onde  $P$  representa pressão,  $T$  denota temperatura absoluta,  $R$  é a constante dos gases,  $v$  representa o volume molar,  $a$  e  $b$  são parâmetros de atração e o volume das moléculas, respectivamente, como definido por (PENG e ROBINSON, 1976).

Eq. 2.2.13 pode ser reescrita como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{Eq. 2.2.14})$$

Introduzindo o fator  $Z$  onde:

$$A = \frac{aP}{R^2 T_c^2} \quad (\text{Eq. 2.2.15})$$

$$B = \frac{bP}{RT_c} \quad (\text{Eq.2.2.16})$$

para misturas, as regras clássicas são descritas por:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i \left(0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}}\right) \quad (\text{Eq. 2.2.17})$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \left[ \left(0.457235 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}}\right) \alpha_i \left(0.457235 \frac{R^2 T_{cj}^2}{P_{cj}}\right) \alpha_j \right]^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{Eq. 2.2.18})$$

onde N é o número de componentes na mistura,  $x_i$  e  $x_j$  são as frações molares de cada interação de pares de componentes e  $k_{ij}$  são os chamados parâmetros de interações binárias. O  $\alpha_i$  é uma função adimensional de temperatura reduzida e fator acêntrico e é igual à unidade na temperatura (PENG e ROBINSON, 1976).

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (\text{Eq. 2.2.19})$$

onde

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (\text{para } \omega < 0,49) \quad (\text{Eq. 2.2.20})$$

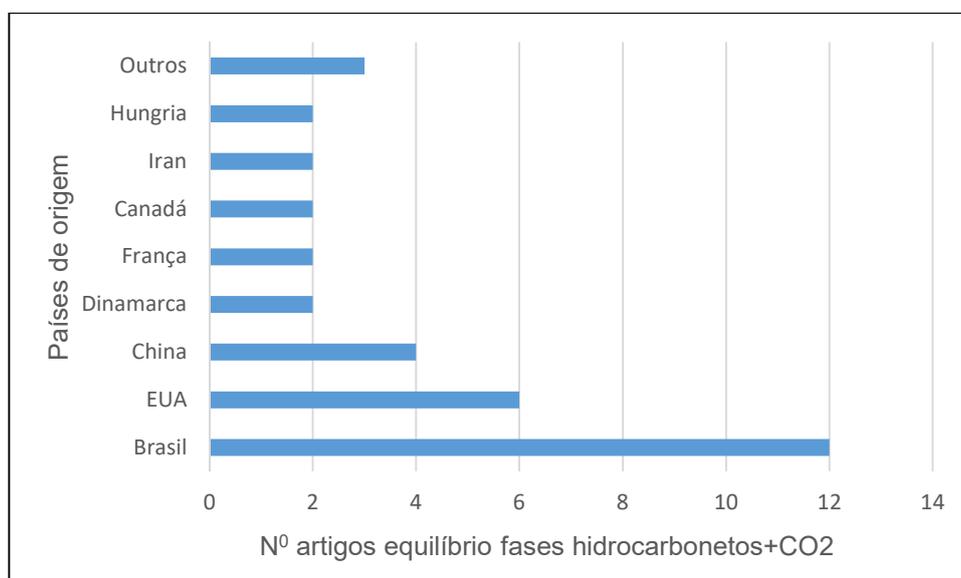
$$m_i = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \quad (\text{para } \omega > 0,49) \quad (\text{Eq. 2.2.21})$$

onde  $T_c$  representa a temperatura crítica,  $T_{ri}$  representa a temperatura reduzida e  $P_c$  a pressão crítica.

Com relação ao equilíbrio de fases de hidrocarbonetos com CO<sub>2</sub>, uma amostra de artigos de interesse evidencia, na Figura 2.2.1, um histograma comparando os países de universidades ou instituições de pesquisadores que mais publicaram artigos de interesse no período total pesquisado. Com destaque para Brasil, EUA e China. Os Estados Unidos foram grande destaque em tempos anteriores em virtude deste país haver sido pioneiro na injeção de CO<sub>2</sub> como fator de recuperação de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR). Tal fato ocorreu no campo de Sacroc, Texas em 1972. Na ocasião houve uma série de seminários e congressos promovidos pela SPE, no próprio Estados Unidos. De um total de 26 publicações americanas identificadas

de 1978 a 2000, apenas 6 foram publicadas a partir do ano 2000. O Brasil, ao contrário, 11 de seus 12 artigos identificados foram publicados a partir de 2011, em virtude da descoberta do pré-sal ocorrida em 2006 (SOUZA *et al.*, 2020).

Figura 2.2.1 – Número de publicações identificadas por país de origem no período 2000-2020



Fonte: Souza *et al.* (2020)

De todos os artigos identificados, verificou-se que muitos dos mais antigos tendem a ter um nível de citação mais elevada do que excelentes artigos mais recentes. Portanto, o número absoluto de citações não é uma boa métrica, pois pode excluir artigos importantes. Alguns pontos dignos de nota são:

- As equações de estado utilizadas nos artigos são bastante variadas, com ligeira preferência ao uso das equações de Peng Robinson e Redlich Kwong;
- Todos os artigos validam seu modelo com base em dados experimentais próprios ou de terceiros;
- Poucos trabalhos envolveram a presença de água além de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos, mostrando uma importante lacuna a ser preenchida;
- As faixas de pressão e temperatura informadas estão de acordo com a condição esperada do pré-sal das diferentes etapas de produção.

### 2.3 Características de misturas com CO<sub>2</sub> na produção de petróleo

Em artigo considerado clássico (Orr *et al.*, 1981), já apresentava resultados que sugeriam, em misturas de petróleo e CO<sub>2</sub>, o aparecimento de regiões de equilíbrio Líquido-Líquido (ELL) e Vapor-Líquido-Líquido (ELLV) em temperaturas abaixo ou próxima de 49°C. Tal fato seria consistente com comportamentos similares para misturas binárias ou terciárias de CO<sub>2</sub> com alcanos em temperaturas não muito acima da temperatura crítica para o CO<sub>2</sub>. Este apresenta imiscibilidade com hidrocarbonetos mais pesados que C13 em temperaturas acima de 31°C. Considerando que todo petróleo contém quantidades substanciais de componentes C14 e mais pesados, comportamento de fases L/L poderão ser esperados em reservatórios com temperatura baixa o suficiente. Enquanto a máxima temperatura onde ocorrerá provavelmente dependerá da composição do óleo. Uma estimativa razoável da temperatura limite para a imiscibilidade é cerca de 49°C.

No pré-sal, as densidades API de mistura de fluidos de reservatório variam entre 28 a 30 (BELTRÃO *et al.*, 2009). Dados experimentais de PVT de misturas de fluidos de reservatório com densidades API variando de 8 a 30 foram utilizados por (Krejbjerg *et al.*, 2006) que constatou que óleos pesados podem, sob influência da injeção de gás, dividir uma fase líquida extra, para qual a abordagem de um sistema do tipo ELLV (Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor) seria necessária para descrever completamente o equilíbrio de fases. Os simuladores de reservatórios são amplamente configurados com algoritmos de cálculo flash de duas fases que são capazes de lidar com sistemas ELV, mas não necessariamente com sistemas ELLV. O artigo descreve um procedimento de caracterização de fluido de óleo pesado que permite ao usuário obter resultados de flash bifásicos para sistemas ELLV que são aproximadamente corretos em relação à razão gás/líquido e pontos de saturação. É mostrado ainda como a caracterização pode ser modificada para fornecer a imagem completa do ELLV (KREJBJERG *et al.*, 2006). Uma forma capaz de reproduzir efetivamente as solubilidades recíprocas de componentes altamente dissimilares, tais como alcanos, dióxido de carbono e água tem sido uma preocupação antiga. Diversas melhorias na utilização da equação de estado de Peng-Robinson, vem ocorrendo. Por exemplo, a que foi realizada por Daridon *et al.* (1993), onde coeficientes  $k_{ij}$  são calculados por meio de uma correlação baseada nas contribuições do grupo para

interações do tipo alcano-CO<sub>2</sub>. No entanto, para interações do tipo água-alcano e água-CO<sub>2</sub>, uma formulação empírica pode ser usada para estimar os coeficientes  $K_{ij}$  em termos de composição e temperatura reduzida. Desta forma, tais correlações fornecem uma descrição coerente de misturas contendo água, CO<sub>2</sub> e parafinas, proporcionando uma ferramenta, que através deste modelo único, representaria as solubilidades mútuas de hidrocarbonetos ou CO<sub>2</sub> na fase aquosa e água nas fases líquida e/ou vapor de hidrocarbonetos, com um grau de precisão bastante satisfatório.

O conhecimento da termodinâmica de misturas com H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub> é crucial para o projeto e operação racional de muitos processos. Em particular, equilíbrios de fase de fluidos supercríticos incluindo gases ácidos como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S em misturas com água, álcoois e glicóis são de grande importância em inúmeros processos nas indústrias de petróleo e gás e química. Água, tipicamente encontrada em reservatórios de petróleo, ou salmoura, podem causar redução na quantidade de gás disponível para misturar com hidrocarbonetos e este efeito aumenta com a pressão e a quantidade de fase de solução aquosa (enquanto diminui com a salinidade). A compreensão do comportamento de fase de gás (metano, CO<sub>2</sub>) / água (salmoura) / óleo é, portanto, de importância para o desenho desses processos, de acordo com um dos trabalhos mais citados sobre equilíbrio de fases na produção de petróleo (TSIVINTZELIS *et al.*, 2011),

O interesse da indústria petrolífera em aumentar a produção de petróleo pesado tem promovido o uso de técnicas avançadas de recuperação de petróleo (EOR), como a injeção de CO<sub>2</sub>, que produzem diminuição da viscosidade do óleo e deslocamento do óleo pesado do reservatório para a superfície. O projeto desses processos requer dados precisos de densidades, viscosidades ou tensões superficiais de misturas (CO<sub>2</sub> + hidrocarbonetos) para simular o comportamento dessas misturas no reservatório (ZAMBRANO *et al.*, 2016).

A equação de estado PR-EOS pode prever as composições em fases não aquosas razoavelmente bem, mas subestima significativamente a solubilidade de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos na fase aquosa. Foram realizados experimentos para avaliar eficiência e robustez de equações de estado (EOS) em simulações de reservatórios. Moortgat *et al.* (2018) demonstraram a eficácia dos algoritmos de divisão de fase CPA desenvolvidos e comparou com simulações de reservatórios com a PR EOS. Ambas CPA e PR dependeram apenas das propriedades críticas dos componentes puros e

nenhum ajuste adicional foi realizado. Com estes parâmetros para misturas de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, a solubilidade de H<sub>2</sub>O na fase gasosa (para uma mistura de 50 mol%: 50 mol%) é semelhante para CPA (3,38%) e PR (3,77%), mas a solubilidade de CO<sub>2</sub> na fase aquosa é diferente por uma ordem de grandeza entre CPA (2,69%) e PR (0,24%).

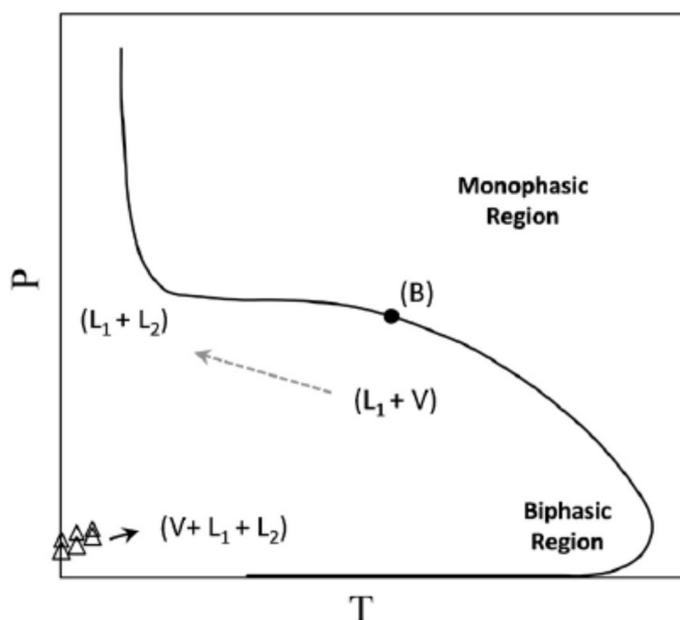
Na literatura poucos estudos investigam fluidos de petróleo com alto teor de CO<sub>2</sub>. Alguns estudos tratam principalmente do comportamento de fase de sistemas contendo CO<sub>2</sub> e óleo morto (sem as frações mais leves que caracterizam a composição de gás) para fins de recuperação avançada de óleo. Além disso, poucos estudos incluem o comportamento de fase da fração de óleo com alto RGO (Razão Gás Óleo). Diversos experimentos e modelos de equilíbrio de fases abrangendo sistemas binários com CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos foram publicados ao longo dos anos (SIMONCELLI *et al.*, 2020). Ainda este autor observa que estudos com misturas contendo maior número de componentes alcanos e CO<sub>2</sub> são escassos. Neste citado trabalho foi investigado o comportamento de fase de sistemas modelo com alto teor de dióxido de carbono e alto teor de metano. O n-hexadecano é usado como a molécula representativa do líquido residual, enquanto a quantidade de dióxido de carbono e metano, representando o gás associado, é variada. Os resultados experimentais foram correlacionados com a equação de estado de Peng-Robinson usando a regra de mistura clássica de Van der Waals apresentando excelentes resultados (SIMONCELLI *et al.*, 2020).

Importante lógica para o uso de injeção de CO<sub>2</sub> para melhorar a eficiência do deslocamento de óleo, é que o CO<sub>2</sub> injetado pode diminuir a viscosidade do petróleo bruto, conforme apresentado por (TANG *et al.*, 2021): a eficiência do deslocamento do óleo tem estreita relação com o efeito de redução viscosidade. Após a injeção de CO<sub>2</sub>, a viscosidade do petróleo bruto reduz acentuadamente e verifica-se que embora a viscosidade do petróleo bruto continua a reduzir à medida que o volume de CO<sub>2</sub> injetado aumenta, o grau de mudança de viscosidade diminui gradualmente. Para o exemplo do petróleo do Campo de Ji Lin, quando o CO<sub>2</sub> atinge o ponto de saturação na pressão de formação de 24,20 MPa, a viscosidade do óleo de formação reduz em 63,24%, de 1,85 mPa.s inicial para 0,68 mPa.s, mostrando que o CO<sub>2</sub> pode reduzir visivelmente a viscosidade do petróleo bruto, melhorar a razão de mobilidade de água para óleo e, conseqüentemente, melhorar a eficiência de deslocamento de óleo.

(SOUZA *et al.*, 2019) obtiveram resultados semelhantes ao da Figura 2.3.1 em

artigo em que aborda a viabilidade técnica do processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$  (projeto Hi-Sep) proposto pela Petrobras (PASSARELLI, 2017), levando em consideração as particularidades do comportamento do  $\text{CO}_2$  e da fase do petróleo bruto. Para isso foi considerado um fluido reservatório hipotético contendo 75% mol  $\text{CO}_2$  a 15 MPa e  $40^\circ\text{C}$ . Um modelo matemático foi desenvolvido e implementado no simulador EMSO para avaliar a dinâmica e controle do processo. Um pacote termodinâmico adequado, chamado CO2Therm, foi construído em C++ junto como um *plug in* ao modelo EMSO para cálculo das propriedades físico-químicas. A Figura 2.3.1 mostra um diagrama de fases típico para uma mistura de hidrocarbonetos com altos níveis de  $\text{CO}_2$ . O diagrama de equilíbrio de fases é composto por três regiões facilmente distinguidas: uma região monofásica onde apenas uma única fase vapor ou líquida é esperada, uma região bifásica formada pela coexistência da fase oleosa ( $L_1$ ) e da fase vapor ( $V$ ) ou uma segunda fase líquida ( $L_2$ ), e, finalmente, a terceira onde as duas fases líquidas estão em equilíbrio com a fase vapor. Em pressão e temperatura moderadas, a fase de vapor rica em  $\text{CO}_2$  ( $V$ ) coexiste com a fase de óleo ( $L_1+V$ ). Espera-se que uma quantidade significativa de  $\text{CO}_2$  seja dissolvida na fase oleosa e quanto maior a pressão maior essa solubilidade até que todo o  $\text{CO}_2$  se condense na fase oleosa, atingindo o ponto de bolha (B).

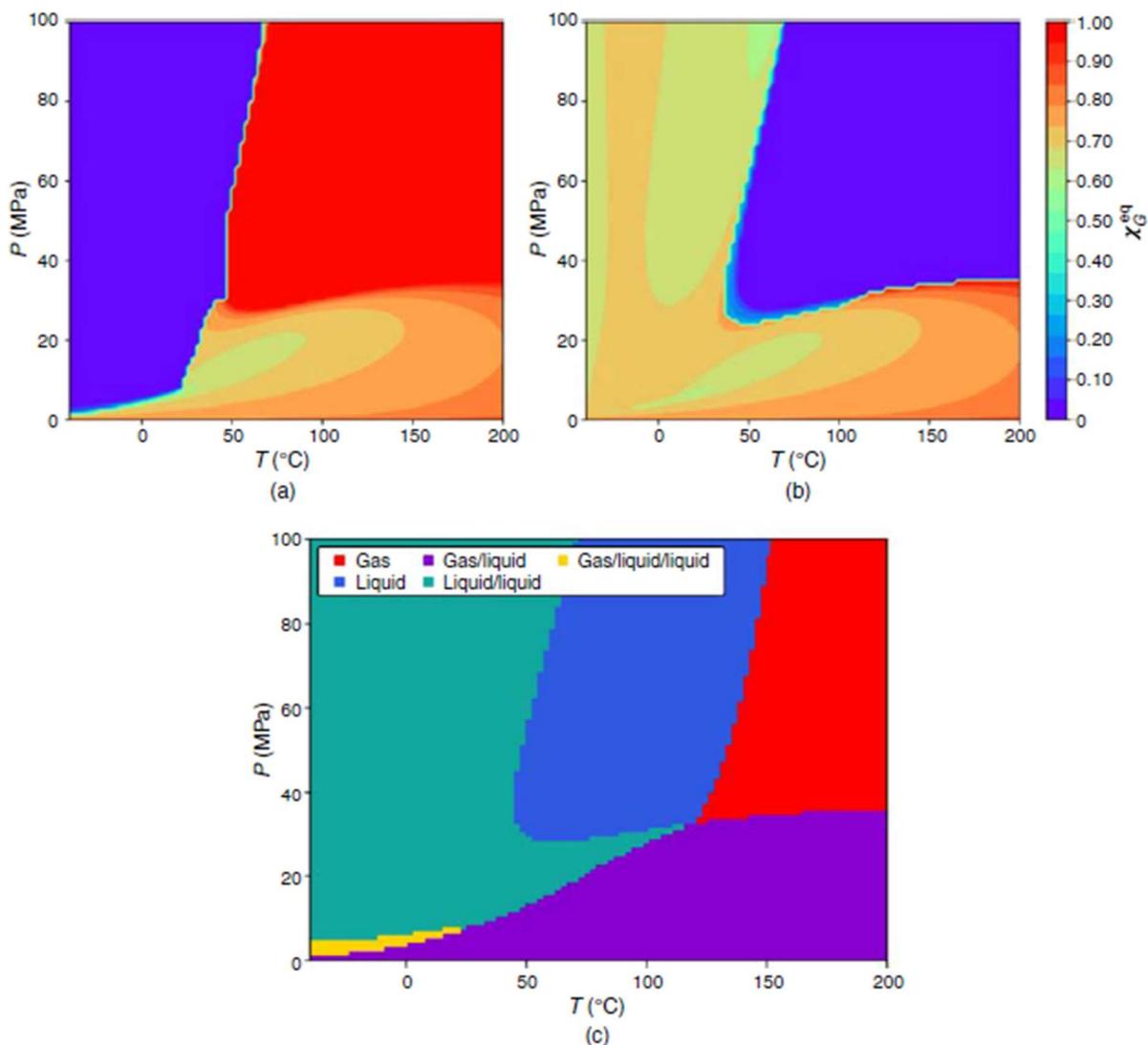
Figura 2.3.1 – Diagrama de fases típico P-T para misturas de hidrocarbonetos com alto teor de  $\text{CO}_2$



Fonte: Souza *et al.* (2019)

Simulações numéricas unidimensionais de fluxos de petróleo bruto ricos em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) foram realizadas com um simulador comercial para uma tubulação de produção offshore típica em cenários de fluxo constante. Misturas entre 20 a 50 mol % de  $\text{CO}_2$  e razão gás/óleo (RGO) de 300-600 *std gas*  $\text{m}^3$ /*std oil*  $\text{m}^3$  foram modeladas termodinamicamente com a equação preditiva de estado de Peng-Robinson (EoS) (PPR78) (PENG e ROBINSON, 1978). No entanto, (Pasqualette *et al.*, 2020) perceberam que tabelas de PVT normalmente geradas por simuladores comerciais poderiam não ser adequadas para as regiões de equilíbrio líquido/líquido e gás/líquido/líquido e criaram uma rotina em *Visual Basic for Applications* para obter um tratamento especial nestas regiões. Na Figura 2.3.2 estão representados os diagramas para três condições de simuladores para uma mistura de óleo vivo com 80% de  $\text{CO}_2$ .

Figura 2.3.2 – Fração-massa-equilíbrio-gás a partir de tabela PVT para mistura de óleo vivo preenchido com 80% de CO<sub>2</sub> produzida por (a) programa Multiflash (default) e (b) código *in house* combinado com Multiflash e (c) diagrama de fases gas/líquido/líquido a partir da temperatura/pressão pelo flash do algoritmo Multiflash

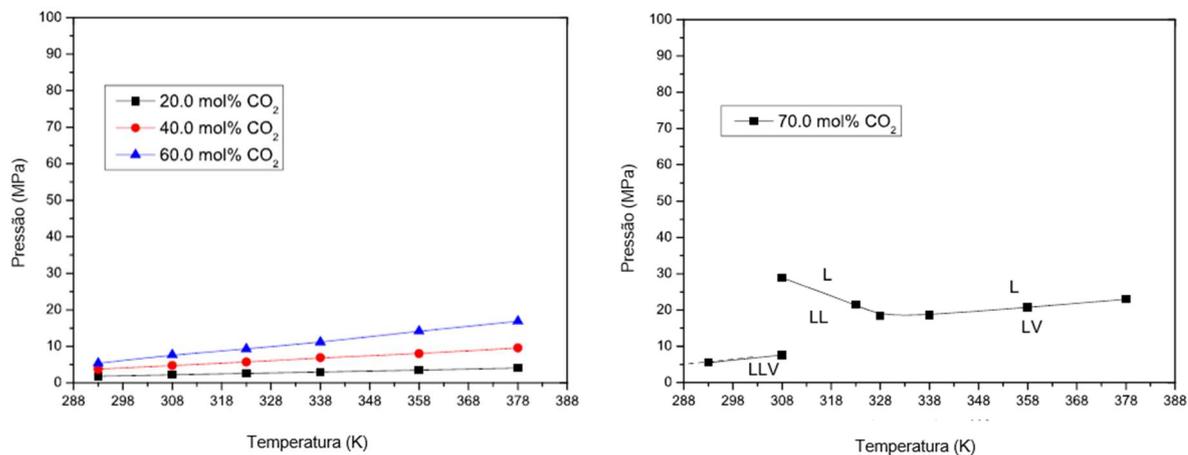


Fonte: Pasqualetto *et al.* (2020)

YANES *et al.* (2020) avaliaram o comportamento de fases para misturas recombinadas de petróleo bruto (óleo morto) do pré-sal brasileiro com CO<sub>2</sub> e metano. Misturas com gás foram adicionadas com uma composição molar do gás variando entre 20,0 a 86,0% em mol. Os comportamentos de fase foram investigados com temperaturas variando entre 273,15 e 378,15 K e pressões até 100,0Mpa. Para os sistemas pseudo-binários de petróleo bruto + CO<sub>2</sub>, as transições de fase líquido-líquido foram observadas para teor de gás superior a 70,0% em mol, vide Figura

2.3.3. A equação estado de Peng-Robinson foi utilizada para fins de modelagem, e as transições líquido-líquido e líquido-líquido-vapor foram descritas qualitativamente.

Figura 2.3.3 – Diagrama de fases típico P-T para misturas de petróleo bruto + CO<sub>2</sub> obtidos para composições de dióxido de carbono com 20, 40, 60 e 70 mol% em temperaturas de 293,15 a 378,15 K.



Fonte: Adaptado de Yanes *et al.* (2020)

## 2.4 Medição do teor de co2 na produção de petróleo

Foram identificados diversos documentos técnicos e artigos científicos relevantes com potencial para a detecção de CO<sub>2</sub>. Porém nenhum deles foi identificado como tendo evoluído para produto comercial em condições submarinas (*subsea*) de produção de petróleo e gás.

Tabela 2.3.1 – Detalhamento dos documentos técnicos e artigos científicos relevantes com potencial para a detecção de CO<sub>2</sub>

<b>Técnica</b>	<b>Descrição sucinta de documento técnico /artigo científico</b>	<b>Referência</b>
Absorção NIR	Downhole fluid analysis (DFA) – detecção de hidrocarbonetos e CO <sub>2</sub> em petróleo	DONG <i>et al.</i> , 2007
		ZUO <i>et al.</i> , 2008
	Detecção de CO <sub>2</sub> em Gás natural	JANGALE, 2012
	Detecção de fração molar de CO <sub>2</sub> em sistema composto por ciclohexano+tolueno+CO <sub>2</sub> .	CRUZ <i>et al.</i> , 2018
Absorção MIR	Estudo de frequências de vibração de CO <sub>2</sub> e CS <sub>2</sub>	STUDOCU
	Detecção de CO <sub>2</sub> em petróleo com utilização de métodos óticos	PATIK, 2015
	Detecção de gás H <sub>2</sub> S via Multivariate Optical Computing (MOC)	DAI <i>et al.</i> , 2018
	Integração do MOC para análise de componentes do fluido de fundo de poço	ERIKSEN <i>et al.</i> , 2013
	Medições de composição de hidrocarbonetos via MOC	JONES <i>et al.</i> , 2012
		JONES <i>et al.</i> , 2017
		JONES <i>et al.</i> , 2019
Absorção FT-IR	Detecção de CO <sub>2</sub> em ambientes extremos (alta pressão e temperatura)	STEFANI, 2012
	Detecção e análise de CO <sub>2</sub> em Fluid inclusions, para (600 – 1200) cm <sup>-1</sup>	GUILHAUM, 1999
	Detecção e análise de CO <sub>2</sub> em Fluid inclusions, para (2800 – 3200) cm <sup>-1</sup>	PIRONON <i>et al.</i> , 2001
	Detecção e análise de CO <sub>2</sub> em Fluid inclusions, para (700 – 5600) cm <sup>-1</sup>	BARRES <i>et al.</i> , 1987
	Investigação do CO <sub>2</sub> em condições de alta temperatura	THOMPSON <i>et al.</i> , 2014
Absorção TDLAS	Medição de concentração de gás CO <sub>2</sub> e CO em 1580 nm	ENGBRECHT, 2004
	Detecção de multi-gás em óleo de transformador	JIANG <i>et al.</i> , 2019
	Revisão de medição de O <sub>2</sub> , HC <sub>1</sub> , CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , HF na indústria de processos	LACKNER, 2007
	Medição de gases atmosféricos com uso do TDLAS	SCHIF <i>et.</i> , 1994
ECT	Sensor capaz de medir fração óleo/H <sub>2</sub> O/gás, possível configuração para medição de CO <sub>2</sub>	PAGANO, 2021
		SILVA, 2017

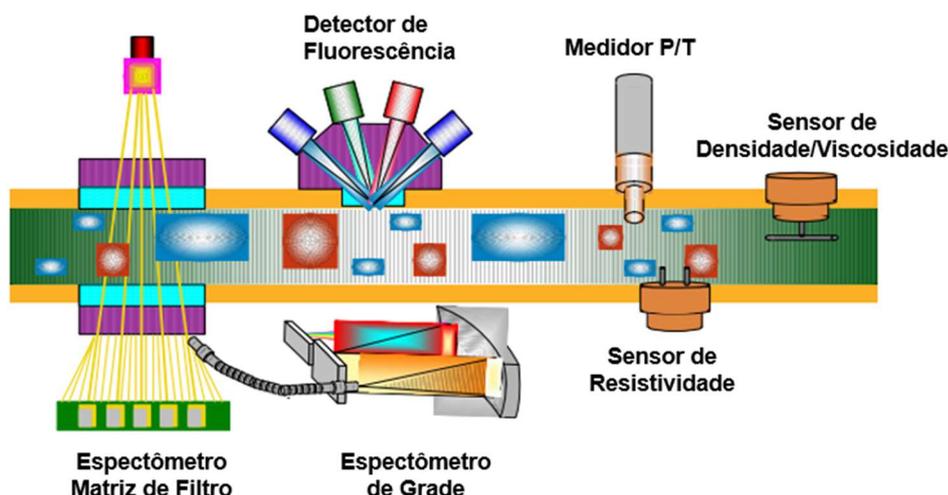
Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2021)

Notadamente, artigos diretamente relacionados ao tema medição do teor de CO<sub>2</sub> em óleo e gás foram muito poucos. Principalmente com utilização de

propriedades ópticas e focadas em componentes espectrais de petróleo na região do infravermelho buscando informações dos fluidos de reservatórios em fundo de poço. Destas pode-se citar:

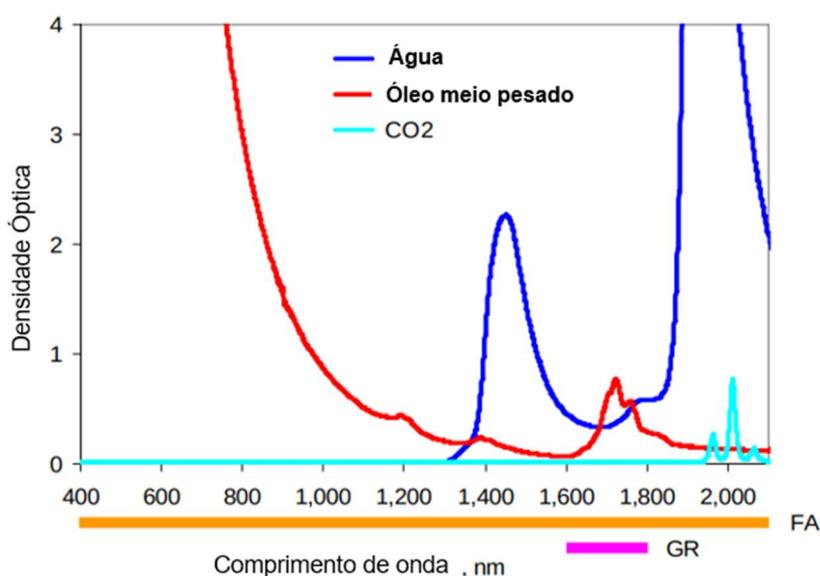
Dong *et al.* (2008) apresentaram uma ferramenta para Análise de Fluidos em Fundo de Poço - *new Downhole Fluid Analysis - DFA tool*. Ferramentas DFA fornecem resultados em tempo real nas condições do reservatório. O espectro de fluidos de formação é derivado das bases de C1, C2-C5, C6+ e CO<sub>2</sub>. Esta nova ferramenta é integrada por múltiplos sensores incluindo dois espectrômetros, sensores de pressão/temperatura, resistividade e densidade/viscosidade. A Figura 2.4.1 apresenta esquemático da nova ferramenta com seus sensores ao longo da linha de fluxo.

Figura 2.4.1 – Esquemático da nova ferramenta DFA



Fonte: Dong *et al.* (2008)

Nesta arquitetura, os dois espectrômetros utilizam a mesma célula óptica, ou seja, fonte de luz e caminho óptico. Entretanto, cada um cobre uma faixa de comprimento de onda diferente provendo informações complementares entre si. Os dois espectrômetros utilizam técnicas diferentes para a aquisição dos espectros, sendo elas: espectroscopia com vetor de filtros e espectroscopia com grade de difração. Na Figura 2.4.2 abaixo é possível observar o espectro de cada componente do escoamento e associando a faixa espectral que cada espectrômetro compreende. Importante ressaltar que os dois espectrômetros do sistema são otimizados para detectar componentes de hidrocarbonetos e dióxido de carbono no petróleo e gás natural, bem como mensurar a fração de água e seu pH.

Figura 2.4.2 – Espectro de água, óleo e CO<sub>2</sub> detectados pelo DFA

Fonte: Dong *et al.* (2008)

Eriksen *et al.* (2013), concluiu sobre a viabilidade de detecção de metano em fundo do poço com a plataforma Elemento Computacional Integrado (*Integrated Computational Element - ICE Core*), sistema patrocinado pela Halliburton, demonstrando com sucesso a detecção de metano em duas ordens de magnitude em concentração, desde traços de concentrações na água até altas concentrações na fase gasosa em três testes de campo. A robustez e a confiabilidade de seus sistemas elétrico, mecânico e óptico foi demonstrada em três testes de campo. Foi observada uma boa concordância entre as medições do ICE Core e os valores laboratoriais independentes para as concentrações de metano dentro de um desvio padrão de  $\pm 0,02$  g/cc. A tecnologia do sensor ICE Core fornece novas e valiosas informações químicas de fluidos de fundo de poço que, quando combinadas com outras técnicas de monitoramento de fluidos, como capacitância e densidade de fluidos, permitem novos insights e métodos para fundo de poço em tempo real. Portanto, poderiam ser caracterizados individualmente para detectar com precisão vários dos outros componentes de fluido de fundo de poço mais relevantes, orgânicos e inorgânicos, caracterizando fluidos de formação usando ferramentas de teste de formação de fundo de poço.

Patik *et al.* (2015), buscou o desenvolvimento da instrumentação óptica para a detecção de petróleo e do dióxido de carbono. Tal instrumentação serviria de base

para o desenvolvimento de um sistema de monitoração do escoamento bifásico envolvendo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e petróleo. Na primeira parte foram efetuados estudos das propriedades ópticas do petróleo e do CO<sub>2</sub> na região do visível (VIS), NIR e infravermelho médio (MIR). Na região do NIR foram realizados trabalhos de caracterização óptica do CO<sub>2</sub>, água e petróleo, em regime estático e em regime dinâmico. Foi estudado o escoamento bifásico envolvendo apenas água e ar. Outros trabalhos investigaram técnicas relacionadas a sensores utilizando além da espectroscopia, nanomateriais e grafeno para utilização em sensores de CO<sub>2</sub> sem considerar a medição de CO<sub>2</sub> em fluxo multifásico. Tais resultados, embora interessantes, não apresentaram atrativos diretos aos objetivos desta pesquisa dada sua complexidade e demonstração apenas em condições de uso temporárias em fundo de poço. Desta forma, ainda é válido o esforço para encontrar uma técnica com base no comportamento termodinâmico do fluido que seja mais facilmente integrada a um sistema de produção.

Cruz *et al.* (2018), utilizou medidas por espectroscopia NIR para comparar com dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) e início da precipitação de asfalteno induzida por carbono dióxido de carbono, em mistura com fração molar de 0, 2 e 0,4 de CO<sub>2</sub> que foram detectadas visual e espectroscopicamente. Adicionalmente, a equação de estado *Cubic Plus Association* (CPA) foi aplicada para modelagem da citada precipitação.

## 2.5 Considerações finais a respeito da revisão da literatura

As características do petróleo variam constantemente de forma substancial conforme o reservatório de origem e até mesmo de poço para poço dentro de um mesmo reservatório. Conforme demonstrado, dependendo das características operacionais (pressão e temperatura), aliadas ao nível de contaminantes, o comportamento dos fluidos produzidos podem variar de forma expressiva. Ora se apresentando como líquido e vapor, líquido-líquido, ou mesmo apenas com toda mistura na condição de vapor. Inclusive todas as citadas variações poderão se manifestar durante os vários estágios que compõem a vida útil de unidades de produção de petróleo e gás. Portanto, qualquer instrumento projetado para identificar o teor de CO<sub>2</sub> em linhas de produção, deverá estar apto para lidar com as diversas

formas e misturas pelas quais o CO<sub>2</sub> interage com os outros fluidos do processo.

Para estabelecimento da melhor equação de estado (*Equation of State* – EoS) foi realizada uma revisão sistemática com artigos entre 1978 a 2022 com maiores números de citações/ano onde verificou-se que o uso de equações de estado nos trabalhos é bastante variado, com ligeira preferência para as equações de Peng Robinson [(LUCAS *et al.*, 2016), (QIAN *et al.*, 2013) e (AL-MESHARI *et al.*, 2005)], ou Redlich Kwong, (FUSSELL *et al.*, 1978) ou, ainda, a Soave-Redlich-Kwong (KAREN *et al.*, 1985) sendo a primeira mais utilizada em trabalhos mais recentes. Portanto, optou-se pela utilização da equação de Peng Robinson como representativa do equilíbrio de fases nas simulações realizadas através do programa ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, capaz de simular as características termodinâmicas de tais misturas com as dezenas de hidrocarbonetos e seus citados contaminantes que caracterizam a produção de petróleo e gás.

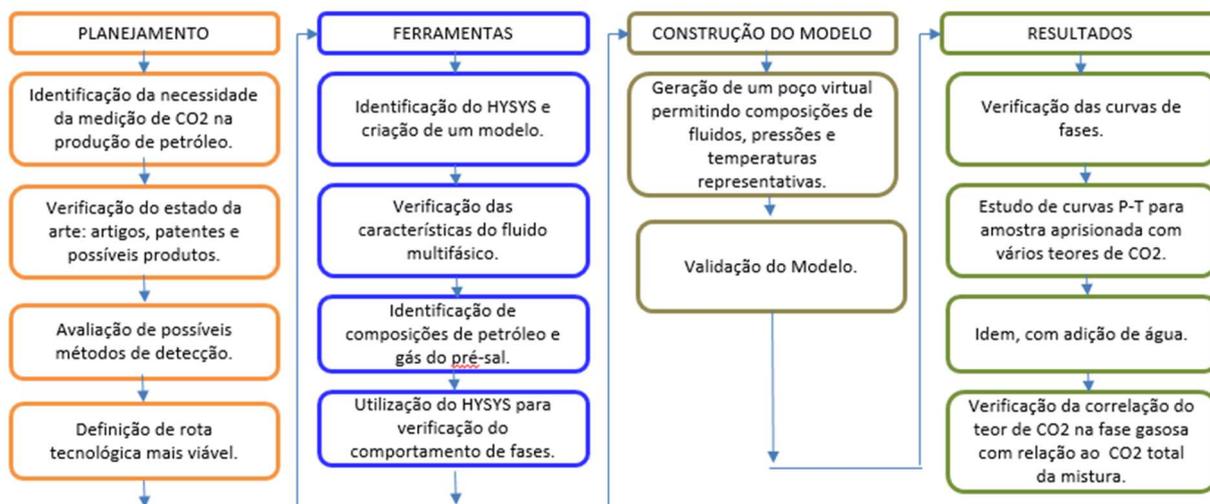
### 3 MÉTODO DA PESQUISA

#### 3.1 Concepção da metodologia

A abordagem pretendida relaciona-se a avaliação e busca de possíveis oportunidades para estudo do comportamento termodinâmico das misturas multifásicas quando ocorre altos teores de CO<sub>2</sub>.

Foi efetuado um planejamento com definição de objetivos e o estabelecimento de diversas etapas, resumidos na Figura 3.1.1.

Figura 3.1.1 – Fluxograma representativo da metodologia aplicada em diversas etapas da pesquisa



Fonte: autoria própria

Com o foco no campo de aplicação do pré-sal brasileiro, podem-se destacar os seguintes passos estabelecidos:

- ⇒ Caracterização do estado da arte dos métodos de medição de CO<sub>2</sub> em correntes multifásicas de produção de petróleo;
- ⇒ Identificação de composições de petróleo (óleo e gás) similar a de um campo de produção do pré-sal;
- ⇒ Utilização de simulador de processo de ampla difusão e confiabilidade na análise de processo petroquímicos. O escolhido foi o ASPEN HYSYS<sup>®</sup>;

- ⇒ Criação de um poço de produção “virtual” com o objetivo de emular diversas composições de petróleo (óleo e gás), CO<sub>2</sub> e água pura;
- ⇒ Simulação o comportamento termodinâmico dos fluxos multifásicos em virtude de seu teor de CO<sub>2</sub>;
- ⇒ Verificação da influência dos diversos teores CO<sub>2</sub> no comportamento termodinâmico para variações de pressão e temperatura, em misturas de petróleo (óleo e gás) similares ou suscetíveis de ocorrência no pré-sal brasileiro;
- ⇒ Desenvolvimento de ensaios em um “amostrador virtual” para verificação de oportunidades no monitoramento das diversas variações de comportamento das misturas.

### 3.2 Modelo

Conforme exposto, para simular as condições típicas do pré-sal, com o programa ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, buscou-se uma composição representativa em trabalho relevante sobre o tema (MELO, 2019). Nesta referida tese de doutorado sobre tratamento de gases no pré-sal foi possível extrair uma composição típica representativa para óleo e gás natural produzidos conforme a fração molar de cada componente apresentada na Tabela 3.1.1 onde C20+ representa um componente hipotético com peso molecular de 409 g/mol.

Os teores de CO<sub>2</sub> e água foram incluídos como entradas separadas no modelo MIX-100, conforme ilustrado na Fig. 3.2.1. Os parâmetros e condições utilizados no modelo da ASPEN HYSYS<sup>®</sup> são apresentados no Apêndice A.

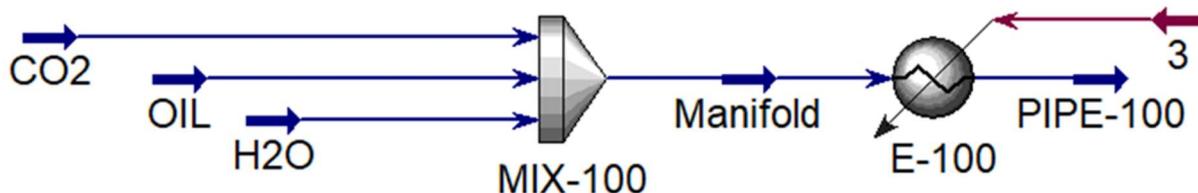
Tabela 3.1.1 – Composição molar típica representativa de óleo e gás similar ao produzido no pré-sal

<b>Composição</b>	<b>Molar (%)</b>	<b>Composição</b>	<b>Molar (%)</b>
N <sub>2</sub>	0,77	C10	0,82
C1	74,51	C11	0,56
C2	6,95	C12	0,66
C3	3,83	C13	0,46
iC4	0,66	C14	0,61
nC4	1,48	C15	0,36
iC5	0,46	C16	0,26
nC5	0,71	C17	0,36
C6	0,77	C18	0,20
C7	1,07	C19	0,15
C8	1,17	C20+	2,26
C9	0,92		

Fonte: Melo (2019)

Conforme citado na introdução, a constante injeção de água e reinjeção de CO<sub>2</sub> fazem com que os valores destes contaminantes sejam sempre crescentes. No caso específico de atuação do CO<sub>2</sub> junto com o fluxo de petróleo, gás e água, o CO<sub>2</sub> dissolve-se parcialmente em todas estas citadas substâncias alterando suas características físico-químicas. Também o CO<sub>2</sub> pode aparecer tanto na condição pura quanto dissolvido no óleo, no gás e na água em taxas diferentes. Portanto, é fundamental avaliar as misturas com teor de CO<sub>2</sub> crescente. Para tanto, a partir da citada composição, foi criado no ASPEN HYSYS® um fluxograma simples com objetivo apenas de avaliar o comportamento da mistura em função dos diversos teores de CO<sub>2</sub>, conforme Figura 3.2.1.

Figura 3.2.1 – Fluxograma no ASPEN HYSYS® emulando um duto submarino com teores variáveis de petróleo, água e CO<sub>2</sub>



Fonte: autoria própria

Neste modelo simples, buscou-se a criação de um poço virtual MIX-100, onde óleo, gás e CO<sub>2</sub> são combinados com uma saída de fluxo volumétrico total constante, porém com a facilidade de possibilitar a variação dos teores de CO<sub>2</sub>, ou até mesmo a adição de água, mantidas as condições de pressões e temperaturas da entrada. Desta forma, a composição do óleo, água e teor de CO<sub>2</sub> podem variar independentemente. As simulações foram realizadas partindo de 0% de CO<sub>2</sub>, em vazão constante até 60% permitindo a variação independente da composição do óleo, água e teor de CO<sub>2</sub>. No entanto, à medida que o teor de CO<sub>2</sub> aumenta na saída do misturador, ocorre uma diminuição na temperatura da mistura. Para atingir o ponto de ajuste de temperatura desejado, um aquecedor, E-100, é empregado para manter a pressão e o fluxo constantes enquanto ajusta a temperatura. O trecho PIPE-100 representa a linha na qual o fluxo é dirigido para a plataforma. Esta abordagem facilita a preparação da mistura com a condição desejada. Para emular um processo isocórico e obter a curva P-T (Pressão-Temperatura) que representa o aumento de pressão decorrente da elevação da temperatura no medidor proposto, cada ponto P-T é calculado seguindo os seguintes passos:

**Passo 1.** Definir o set point inicial de pressão e temperatura, bem como a vazão mássica para a mistura de óleo e gás, por exemplo: 15 MPa @ 30 °C e 10.000kg/h;

**Passo 2.** Calcular a vazão volumétrica correspondente;

**Passo 3.** Aumentar a temperatura iterativamente, por exemplo, de 30°C para 40°C, e calcule o valor da pressão que ajustará a vazão volumétrica ao valor inicial. Este valor de pressão resultante corresponde à pressão do medidor idealizado quando a temperatura é aumentada de 30°C para 40°C;

**Passo 4.** Obter a curva P-T repetindo o passo 3 sucessivamente até atingir a

temperatura máxima desejada, por exemplo: 100 °C;

**Passo 5.** Para calcular as curvas P-T das misturas de CO<sub>2</sub> e óleo, introduza o CO<sub>2</sub> na entrada da mistura para obter a relação CO<sub>2</sub>/massa de óleo desejada.

**Passo 6.** Ajustar a vazão mássica total, mantendo a relação CO<sub>2</sub>/petróleo, para atingir a mesma vazão volumétrica obtida na etapa 2 para os pontos P-T iniciais. Observe que para manter a vazão volumétrica constante, haverá um aumento da vazão mássica total em relação ao CO<sub>2</sub>.

**Passo 7.** Repetir os passos 3-4 até atingir a temperatura máxima desejada. Importante observar que as curvas foram produzidas na condição de fluxo turbulento, ou seja o modelo considera a mistura homogênea.

Com os resultados satisfatórios obtidos, a partir deste princípio, foram identificadas pelo menos duas rotas julgadas promissoras para medição do teor de CO<sub>2</sub> em fluxo de produção multifásica, apresentadas em mais detalhes no capítulo 4, a saber:

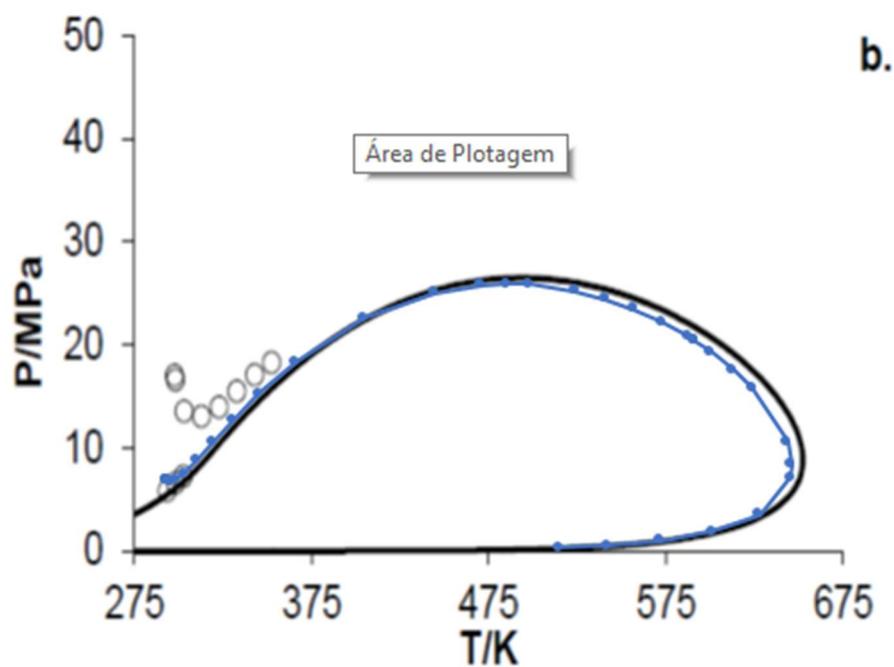
- a) Ensaio efeitos da Pressão vs Temperatura da mistura por aumento de temperatura em amostra;
- b) Medição do teor de CO<sub>2</sub> apenas na fase vapor como referência para valores totais na mistura.

### 3.3 Validação do modelo

Buscou-se na literatura resultados experimentais e teóricos a respeito do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos com CO<sub>2</sub> para validação do modelo desenvolvido. As Figuras 3.3.1 e 3.3.2 apresentam dois diagramas P-T com dois diferentes níveis de mistura de CO<sub>2</sub> com n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, representando um modelo simples para reservatório de fluidos (SIMONCELLI, 2020). Nestas Figuras observa-se comparações de simulação, utilizando Peng Robinson *EoS* (na cor escura) realizada por Simoncelli (2020) similar ao modelo ASPEN HYSYS<sup>®</sup> realizado nesta tese (cor azul) e a resultados experimentais (círculos) reportados por Simoncelli (2020). A Fig. 3.3.1 representa a referida mistura com fração de 77,93% de CO<sub>2</sub> e a Fig. 3.3.2 com 90,98% de CO<sub>2</sub>. As curvas obtidas pelo modelo utilizado nesta tese estão bem próximas dos resultados publicados para teor de CO<sub>2</sub> de 77,93%. Para o teor de

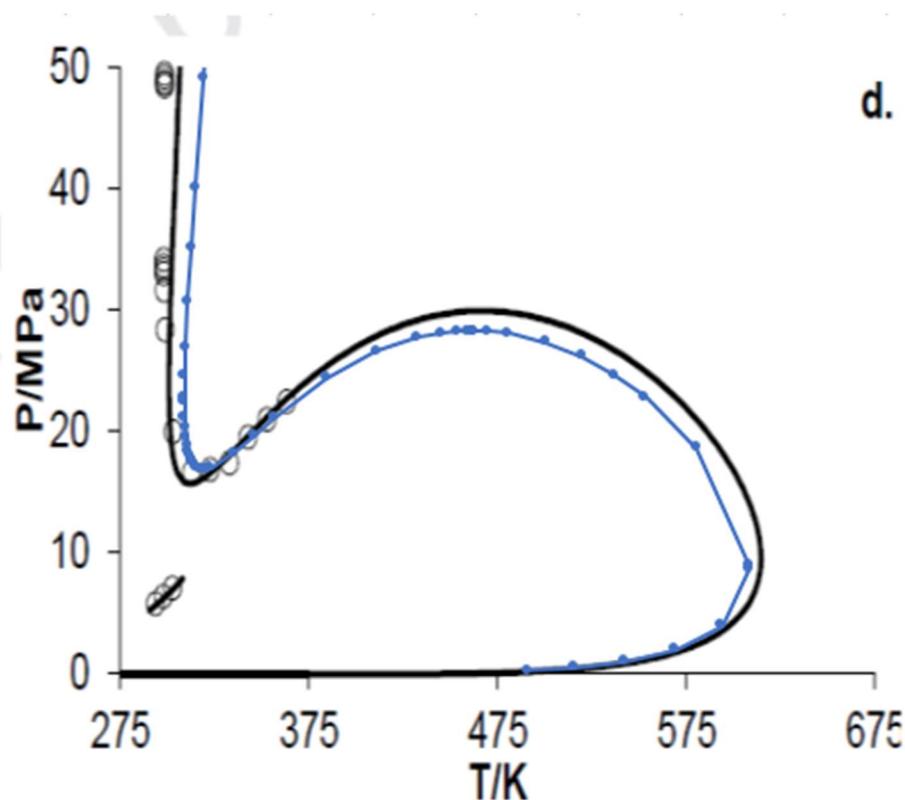
90,98% há uma boa concordância qualitativa, mas encontramos uma pequena discrepância nos valores obtido. No entanto, o regime com teor tão alto de CO<sub>2</sub> estaria fora do regime de interesse para este trabalho.

Figura 3.3.1 – Diagrama de fases Pressão – Temperatura, em ASPEN HYSYS<sup>®</sup> (azul), dados experimentais (o) e simulação apresentada por (SIMONCELLI 2020) (em preto) com 17,53% de CO<sub>2</sub> e 82,47% de n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, obtidas com equação de estado de Peng Robinson



Fonte: Simoncelli *et al.* (2020)

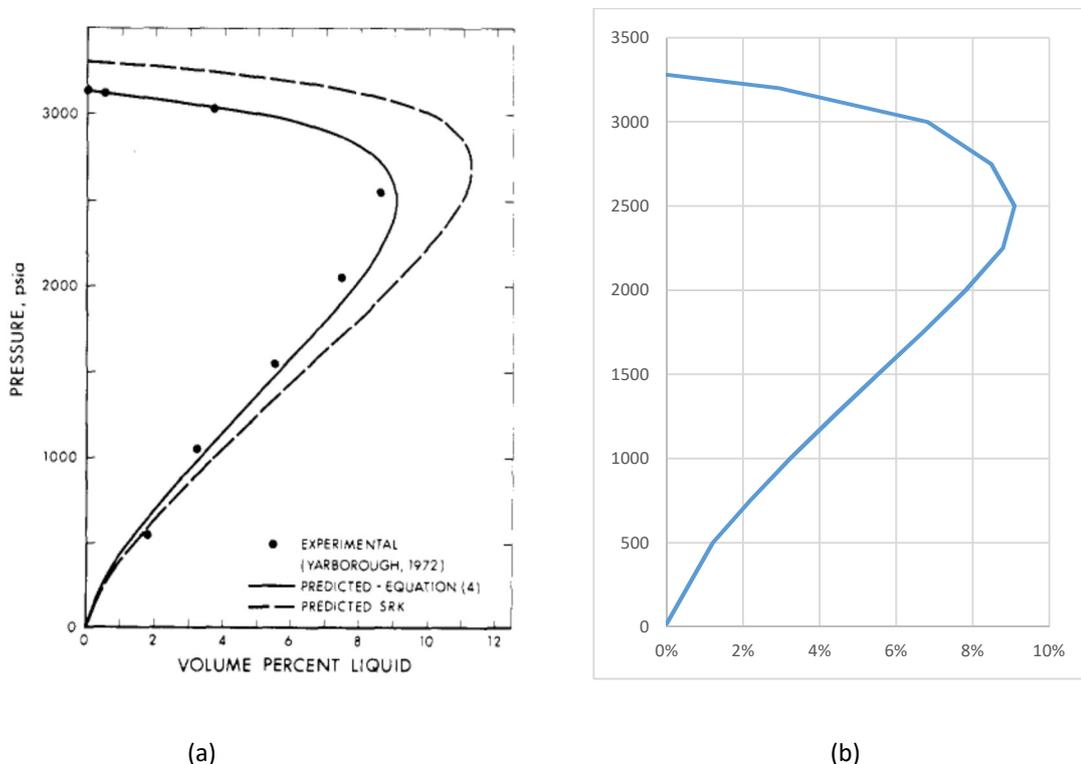
Figura 3.3.2 – Diagrama de fases Pressão – Temperatura, em ASPEN HYSYS® (azul), dados experimentais (o) e simulação apresentada por (SIMONCELLI, 2020) (em preto) com 90,98 % de CO<sub>2</sub> e 9,02 % de n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>, obtidas com equação de estado de Peng Robinson



Fonte: Simoncelli *et al.* (2020)

Outra evidência desenvolvida foi a oportunidade de verificar a reversão na fração de líquido de mistura de hidrocarbonetos em ensaio quando a pressão é aumentada à temperatura constante (condensação retrógrada). A Figura 3.3.3 (a) foi extraída de famoso *paper* (PENG e ROBINSON, 1976) apresentando a comparação de sua equação de estado (PR-EoS) com resultados experimentais e os mesmos resultados com outra equação de estado (SRK-EoS). Já a Figura 3.3.3 (b), ao lado, apresenta a mesma curva original Pressão (psia) x Fração Volumétrica de Líquido (%) gerada pelo ASPEN HYSYS® neste trabalho, utilizando a citada equação de Peng Robinson, para a mesma composição de Yarborough (Tabela 3.3.1) (PENG e ROBINSON, 1976) e nas mesmas condições. Nesta é possível observar a plena semelhança entre ambos os resultados, validando o modelo e metodologia utilizados no presente trabalho.

Figura 3.3.3 – (a) Comportamento volumétrico percentual de líquido para a mistura de Yarborough número 8, à 93,3°C (200°F); (b) Idem, utilizando a mesma composição através de modelo utilizado no ASPEN HYSYS®



Fonte: (a) Peng e Robinson (1976) e (b) autoria própria

Tabela 3.3.1 – Composição molar a mistura de Yarborough número 8, à 93,3°C (200°F)

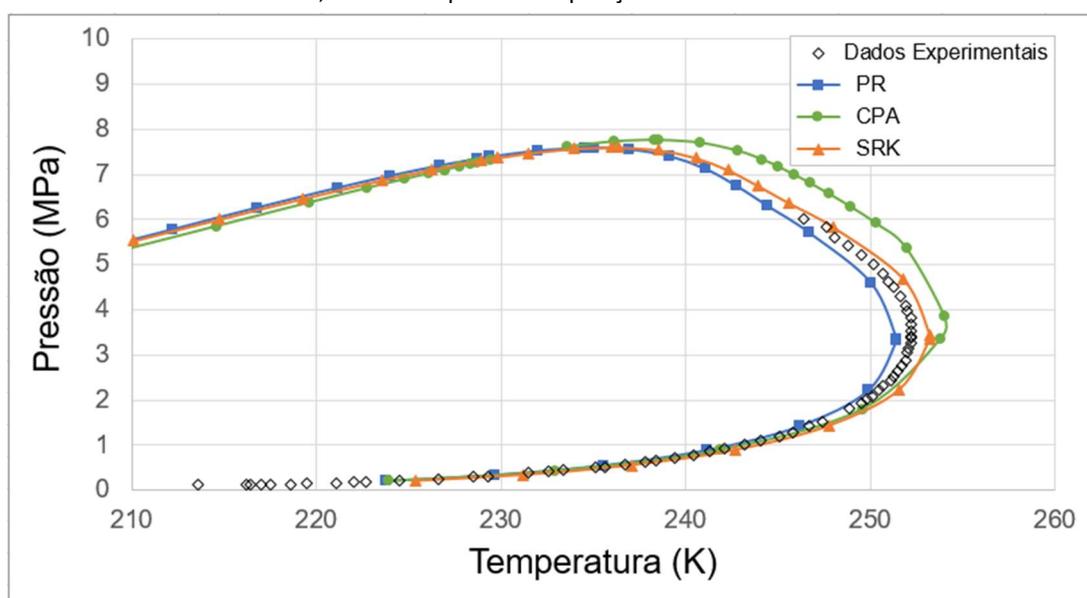
<b>Composição</b>	<b>Molar (%)</b>	<b>Composição</b>	<b>Molar (%)</b>
C1	80,97	n-C5	4,57
C2	5,66	n-C7	3,3
C3	3,06	n-C10	2,44

Fonte: Peng e Robinson (1976)

O método e modelo propostos também foram validados simulando dois outros casos relevantes encontrados na literatura, onde estavam disponíveis dados experimentais e composição do óleo. O primeiro caso é a replicação de um estudo sobre equações de estado (EoS) (NASRIFAR e BOLLAND, 2005) para um experimento de mistura de óleo leve sintético relatado por (JARNE *et al.*, 2004). Este caso é compatível com um gás rico originado de produção com quase 26% de CO<sub>2</sub>. A Figura 3.3.4 mostra os pontos experimentais para o ponto de orvalho e os envelopes de fase simulados pelas EoSs PR, SRK e CPA utilizando o modelo com ASPEN

HYSYS<sup>®</sup> para a composição do óleo na Tabela 3.3.2. Similarmente a (NASRIFAR e BOLLAND, 2005), as curvas simuladas SRK e PR concordam muito bem com os resultados experimentais. Para este caso, a concordância da curva simulada CPA não é tão boa quanto para as simulações PR e SRK. Há que ressaltar, no entanto, que a EoS CPA simulada pelo HYSYS não disponibilizou a utilização de parâmetros de interação binária como ocorreu com PR e SRK.

Figura 3.3.4 – curvas experimentais do ponto de orvalho e do envelope de fase simulado pelas EoSs PR, SRK e CPA para a composição da Tabela 3.3.2



Fonte: adaptado de Nasrifar e Bolland (2005)

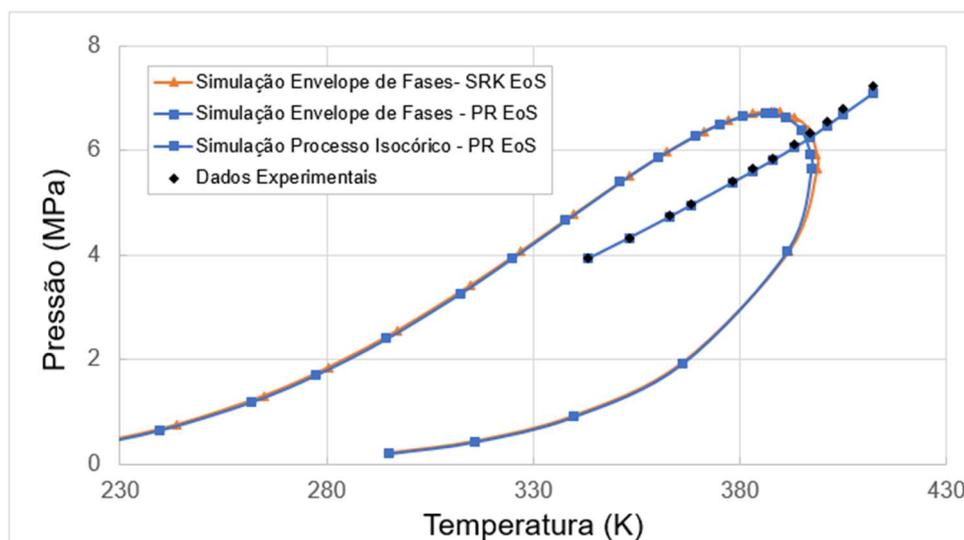
Tabela 3.3.2 – Composição de Gás Natural Sintético (% mol) com Acurácia Relativa Especificada

Componente	GNS 1 (mol %)	Acurácia Relativa
nitrogenio	1,559	+/- 1%
CO <sub>2</sub>	25,908	+/- 1%
metano	69,114	+/- 0,2%
etano	2,620	+/- 1%
propano	0,423	+/- 2%
i-butano	0,105	+/- 2%
n-butano	0,104	+/- 2%
i-pentano	0,034	+/- 2%
n-pentano	0,023	+/- 2%
n-hexano	0,110	+/- 2%

Fonte: Jarne *et al.* (2004)

Uma outra verificação foi a de um processo isocórico apresentado comparando com o trabalho de (SALAHSHOOR e FAHES, 2020) para uma mistura de 69,96% em mol de C2 e 30,04% em mol de C5. A Figura 3.3.5 apresenta o envelope de fase simulado para o SRK e PR EoS's, a curva de aquecimento da mistura a volume constante de forma simulada versus experimental. A simulação foi realizada para um ponto inicial de 70°C (343,15°K) e 3,923 MPa (39,23bar). Ambas as equações de estado produzem envelopes de fase semelhantes e os resultados da curva isocórica simulada concordam bem com os dados experimentais, mostrando uma diferença máxima em torno de 2,0% conforme mostrado na Tabela 3.3.3. Observa-se que a curva isocórica é linear como esperado, reforçando a adequação do método proposto.

Figura 3.3.5 – Envelope de fases simulado com SRK e PR-EoS e linha isocórica experimental e simulada com PR para uma mistura de 69,96% em mol de C2 e 30,04% em mol de C5



Fonte: adaptado de Salahshoor e Fahes (2020)

Tabela 3.3.3 – Comparação entre a pressão medida experimentalmente para uma linha isocórica e a pressão simulada calculada por um modelo HYSYS usando o PR EoS para uma mistura de 69,96% em mol de C2 + 30,04% em mol de C5

Temperatura (K)	Pressão Experimento (bar)	Pressão PRHYSYS (bar)	Erro
343,15	39.23	39.23	0.00%
353,15	43.07	43.22	0.35%
363,15	47.37	47.35	-0.04%
368,15	49.59	49.48	-0.22%
378,15	53.97	53.81	-0.30%
383,15	56.39	55.97	-0.74%
388,15	58.4	58.16	-0.41%
393,15	61.16	60.50	-1.08%
397,15	63.22	62.46	-1.20%
401,15	65.52	64.71	-1.24%
405,15	67.84	66.95	-1.31%
412,15	72.39	70.85	-2.13%

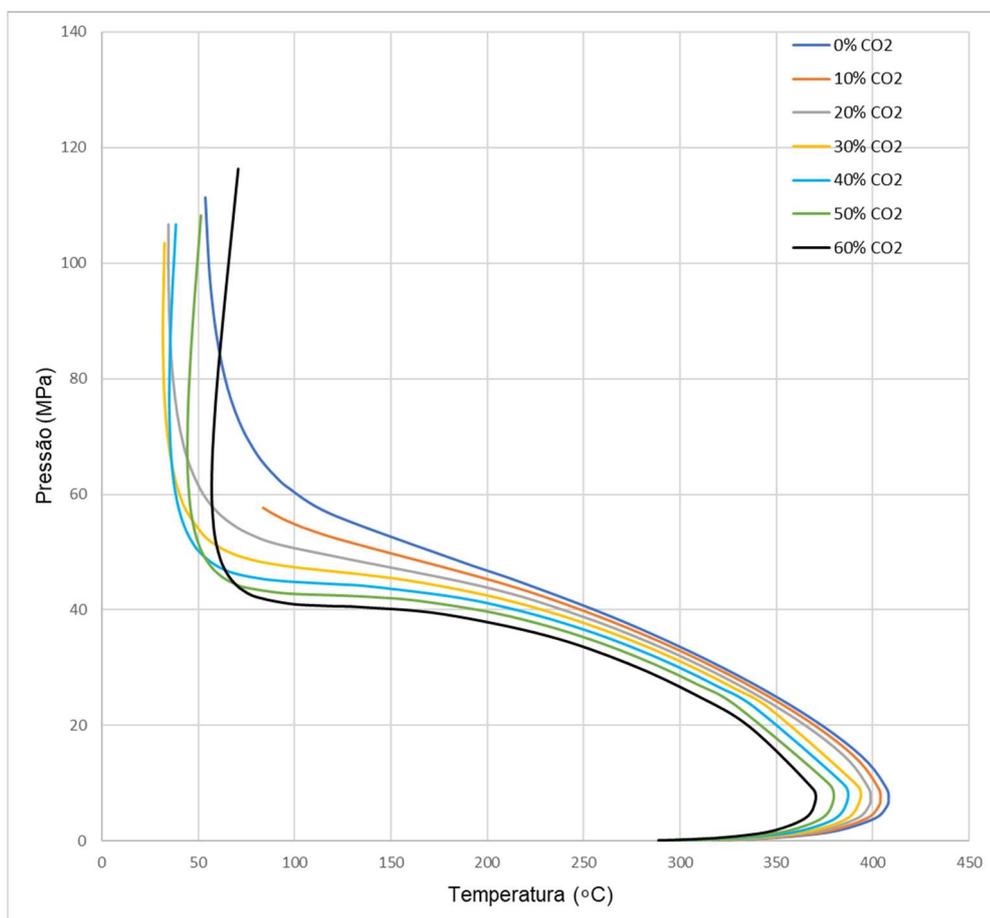
Fonte: adaptado de Salahshoor e Fahes (2020)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Diagramas de fases da mistura petróleo + CO<sub>2</sub>

O diagrama de fase P-T da composição de óleo proposta com base em PR EoS é mostrado na Fig. 4.1.1. À medida que o teor de CO<sub>2</sub> aumenta de 0% a 60%, o envelope de vapor-líquido P-T é apresenta-se deslocando para dentro, provocando a diminuição da pressão necessária para atingir o ponto de orvalho na faixa de temperatura superior a 50°C.

Figura 4.1.1 – Diagrama de fases Pressão – Temperatura, em ASPEN HYSYS<sup>®</sup> de corrente de petróleo (óleo e gás – Tabela 3.1.1) com alto RGO e diversas taxas de composição CO<sub>2</sub> obtidas com equação de estado de Peng Robinson

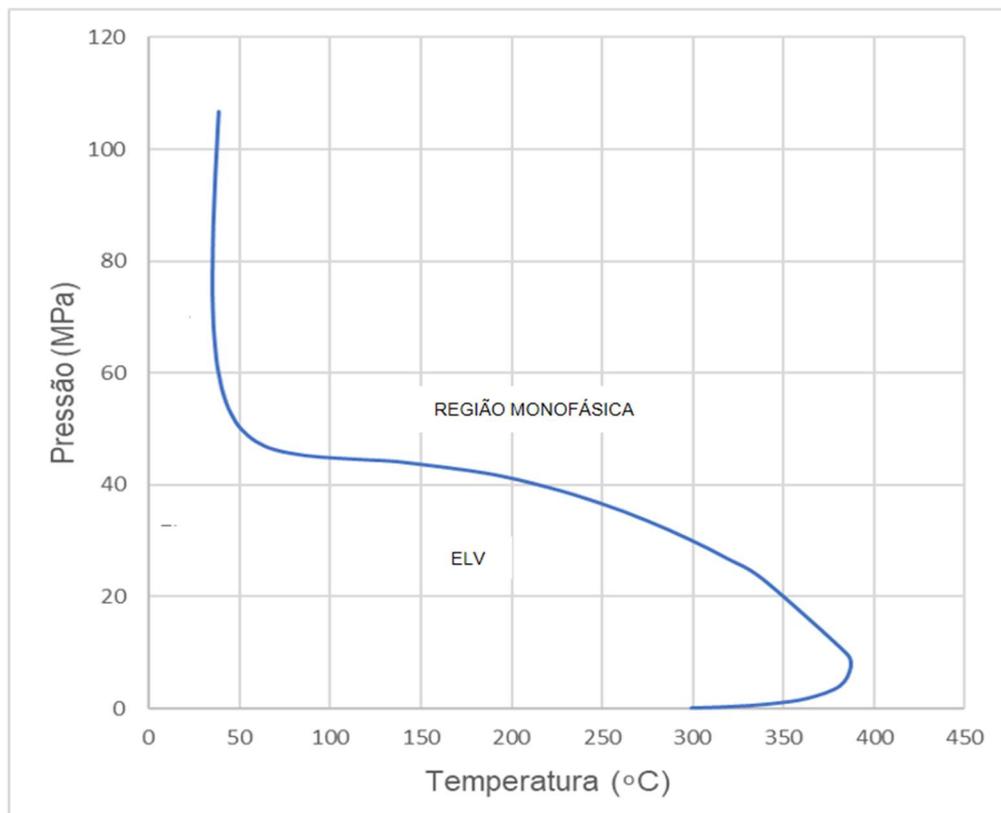


Fonte: autoria própria

Os resultados para uma simulação de fluxo, com 60% de hidrocarbonetos (óleo e gás – Tabela 3.1.1) e 40% de CO<sub>2</sub> ambos em massa, podem ser observados no diagrama apresentado na Figura 4.1.2. Nesta, pode-se verificar a formação de um

envelope termodinâmico de fases com predominância de uma fase monofásica acima deste envelope. Abaixo do envelope a ocorrência líquido-vapor (ELV) predomina de acordo com níveis de pressões e temperaturas.

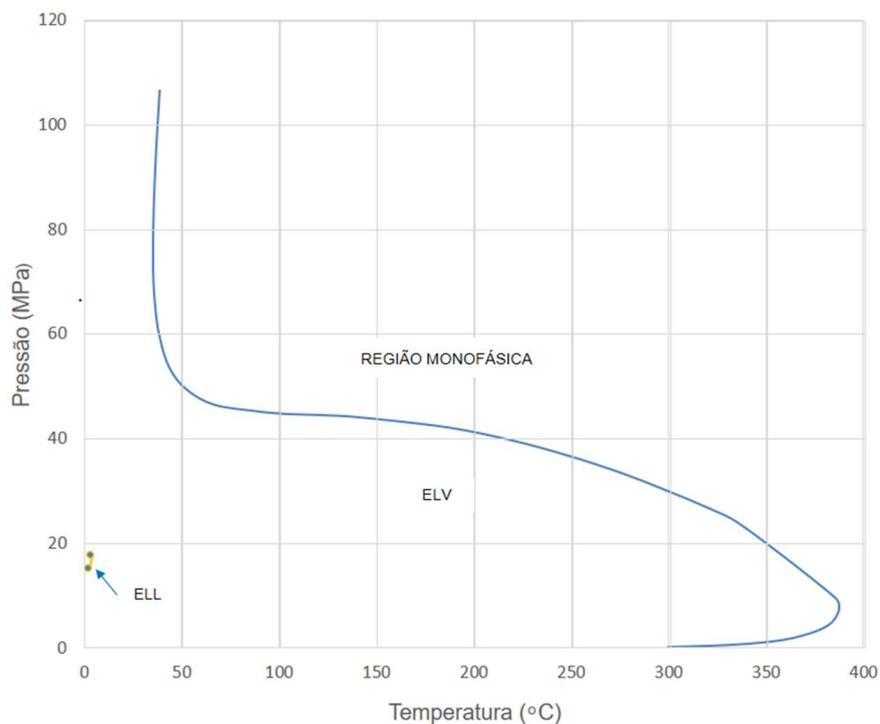
Figura 4.1.2 – Envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (60%) com CO<sub>2</sub> (40%)



Fonte: autoria própria

Para a mesma citada composição anterior, os resultados para uma simulação de fluxo, com 40% de hidrocarbonetos (óleo e gás – Tabela 3.1.1) com elevação para 60% de teor de CO<sub>2</sub>, ambos em massa, podem ser observados no diagrama apresentado na Figura 4.1.3. Conforme os níveis de pressões e temperaturas, além das citadas regiões de equilíbrio líquido vapor (ELV) e monofásica, é possível demonstrar a ocorrência de regiões, de mais baixa temperatura, onde predomina o equilíbrio líquido-líquido (ELL), ou seja, além de toda a mistura de hidrocarbonetos se apresentar na forma líquida, surge uma outra fase líquida com predominância do CO<sub>2</sub>.

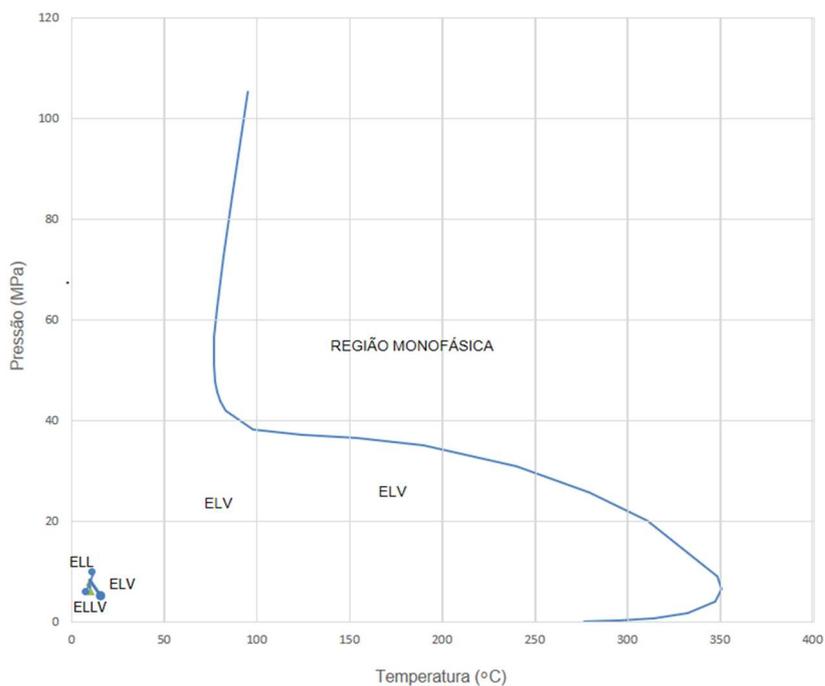
Figura 4.1.3 – Envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (40%) com CO<sub>2</sub> (60%)



Fonte: autoria própria

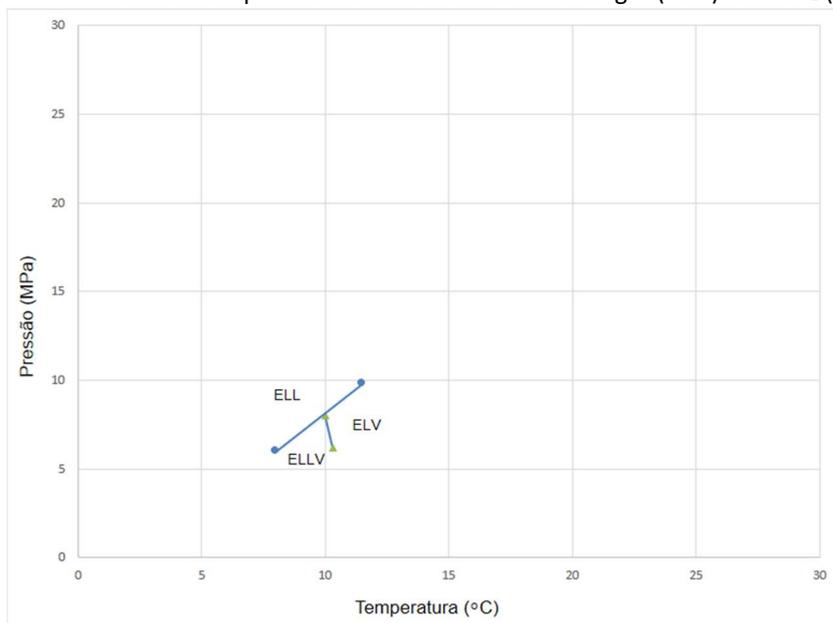
O aumento do teor de CO<sub>2</sub> para 75% da massa total em mistura para a mesma citada composição está apresentado no diagrama da Figura 4.1.4. Neste envelope de fases, além do aumento das áreas nas regiões anteriores, também surge uma pequena região de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). A Figura 4.1.5, com ampliação de escala, apresenta as citadas regiões de forma mais visível. Tais resultados permitem verificar o que já foi anteriormente reportado por literatura e (SOUZA *et al.*, 2019) indicando que, com determinadas pressões operacionais e baixas temperaturas, na região do pré-sal e com elevados níveis de CO<sub>2</sub> (75% molar) os fluidos de produção podem apresentar a condição de duas fases líquidas: uma com predominância de hidrocarbonetos e outra onde o CO<sub>2</sub> se apresenta na fase densa com comportamento próximo de líquido. Tal evidência favoreceu a percepção da oportunidade para um possível projeto de separação submarina com a idéia de instalação de um equipamento separador no leito marinho (projeto Hi-Sep), com o objetivo de retirar prematuramente, no fundo mar, o máximo possível de CO<sub>2</sub> em condições mais favoráveis do que encontradas em plataforma de produção (SOUZA *et al.*, 2019).

Figura 4.1.4 – Envelope do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (25%) com CO<sub>2</sub> (75%)



Fonte: autoria própria

Figura 4.1.5 – Detalhe do Equilíbrio de Fases de Mistura Óleo-gás (25%) com CO<sub>2</sub> (75%)



Fonte: autoria própria

Considerando que, no pré-sal brasileiro, condições típicas de operação no leito marinho, podem variar mais frequentemente entre 15 a 40 MPa, e entre 30 a 80°C, o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) se mostra preponderante, ou seja, presença

constante de ambas as citadas fases. Ainda nesta faixa de temperatura, porém para pressões maiores, ocorre região monofásica com predominância pela fase vapor. Ambas as condições ELV e EV permitem o processo isocórico que causa o aumento da pressão conforme o aumento direto da temperatura. A utilização do processo isocórico, portanto, é visto como uma oportunidade de medição do teor de CO<sub>2</sub>, conforme será demonstrado a seguir.

#### **4.2 Teor de CO<sub>2</sub> através de aquecimento e curva pressão x temperatura**

Como exposto neste exemplo, as condições mais frequentes de equilíbrio durante as várias etapas de produção são o equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio vapor, somente. A partir desta constatação, buscou-se verificar como seria o comportamento da referida mistura, em volume constante, de acordo com o aumento da temperatura versus pressão resultante. Tal idéia dispensaria instrumentações sofisticadas e seriam realizados ensaios simples podendo ser utilizado em ambiente de produção. No entanto, o ASPEN HYSYS<sup>®</sup> é um software de processo e não foi identificada em sua biblioteca a possibilidade de realização de ensaios em amostradores ou equipamentos similares. A alternativa apresentada viável foi emular um processo isocórico tendo as misturas vazão mássica e volumétrica constantes para cada mistura com determinado teor de CO<sub>2</sub>.

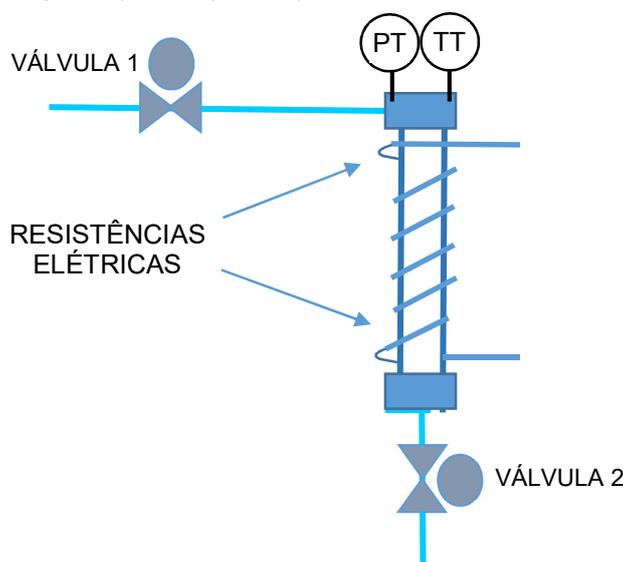
Para tanto, propõe-se um medidor de CO<sub>2</sub> simples, conforme mostrado esquematicamente na Fig. 4.2.1. Um vaso cilíndrico é usado para capturar uma porção da mistura de fluidos através do fechamento sincronizado de duas válvulas (válvulas 1 e 2), que então sofre um processo isocórico por batelada quando o recipiente é aquecido por resistências elétricas, após o aprisionamento de mistura representativa. A temperatura e as pressões são monitoradas por um Transmissor de Temperatura (TT) e um Transmissor de Pressão (PT), respectivamente.

Portanto um modelo em ASPEN HYSYS<sup>®</sup> foi desenvolvido para simular o comportamento do fluido isocórico no medidor em vários níveis de CO<sub>2</sub> e temperaturas. É importante ressaltar que o modelo não simula o medidor diretamente, mas sim simula o comportamento termodinâmico da mistura fluida em condições específicas de pressão e temperatura, que corresponderia ao estado do fluido dentro

do medidor.

Como será mostrado nos resultados da simulação, a pressão aumenta de forma linear com a temperatura a uma taxa que é função do referido teor de CO<sub>2</sub>. Portanto, com o monitoramento da temperatura e a pressão do fluido, o conteúdo de CO<sub>2</sub> pode ser inferido a partir do aumento da pressão correspondente para uma vazão mássica e volumétrica constante.

Figura 4.2.1 – Esquema de um medidor simples para capturar a variação de pressão por um processo isocórico em batelada



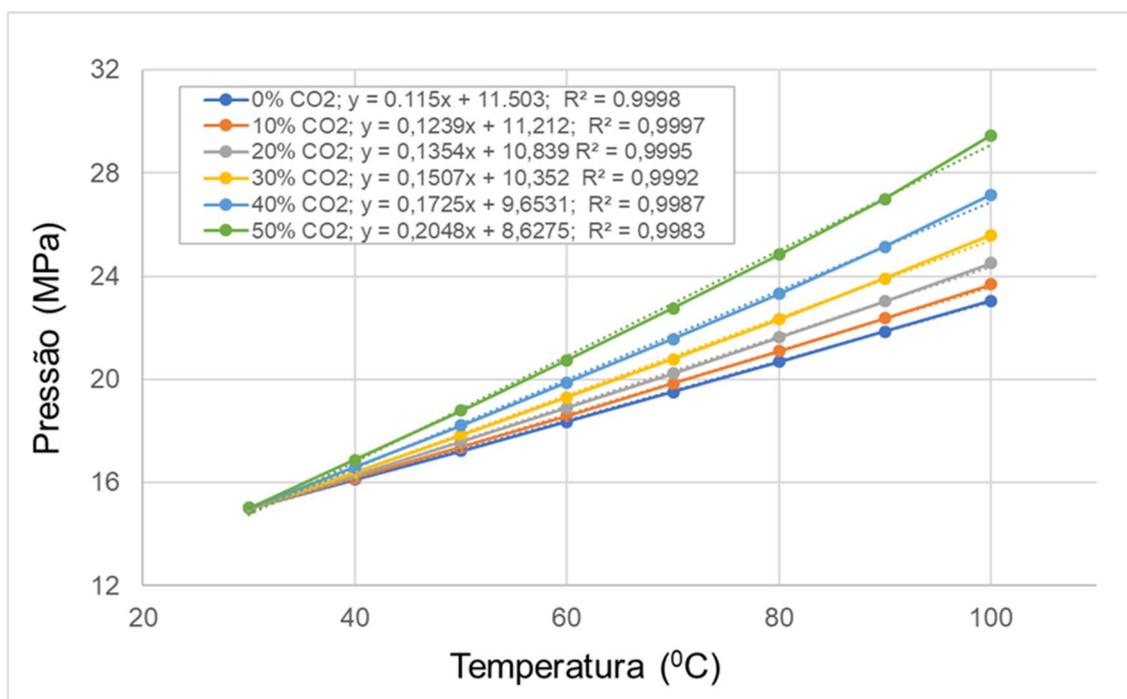
Fonte: autoria própria

A obtenção da curva P-T que representa o aumento de pressão que ocorreria devido ao aumento de temperatura no medidor proposto, em cada ponto P-T é obtido através do fluxograma em ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, apresentado na Fig. 3.2.1, seguindo os passos estabelecidos no procedimento apresentado na metodologia, item 3.2.

O citado procedimento foi usado para calcular a pressão de equilíbrio para cada etapa de aumento de temperatura, emulando o medidor para diferentes teores de CO<sub>2</sub> aprisionados a volume constante, conforme Fig. 4.2.2. Nesta pode-se verificar como o aumento de pressão ocorre quando a temperatura aumenta de 30°C até 100°C para um ponto inicial de 15 MPa. Fica claro que nesta região de pressão e temperatura, típica de muitos campos produtores do pré-sal, as curvas são lineares e evidencia como a inclinação aumenta proporcionalmente com o aumento do teor de CO<sub>2</sub>. Portanto, a inclinação da linha pressão-temperatura é uma indicação direta e poderia

ser usada para inferir o conteúdo de CO<sub>2</sub> para as possíveis misturas aprisionadas.

Figura 4.2.2 – Comportamento da Pressão vs Temperatura de amostra de óleo, gas e CO<sub>2</sub> tendo vazão mássica e volumétrica constante. Variação de temperatura variando entre de 30°C a 100°C para CO<sub>2</sub> variando entre 0% e 50%, em massa

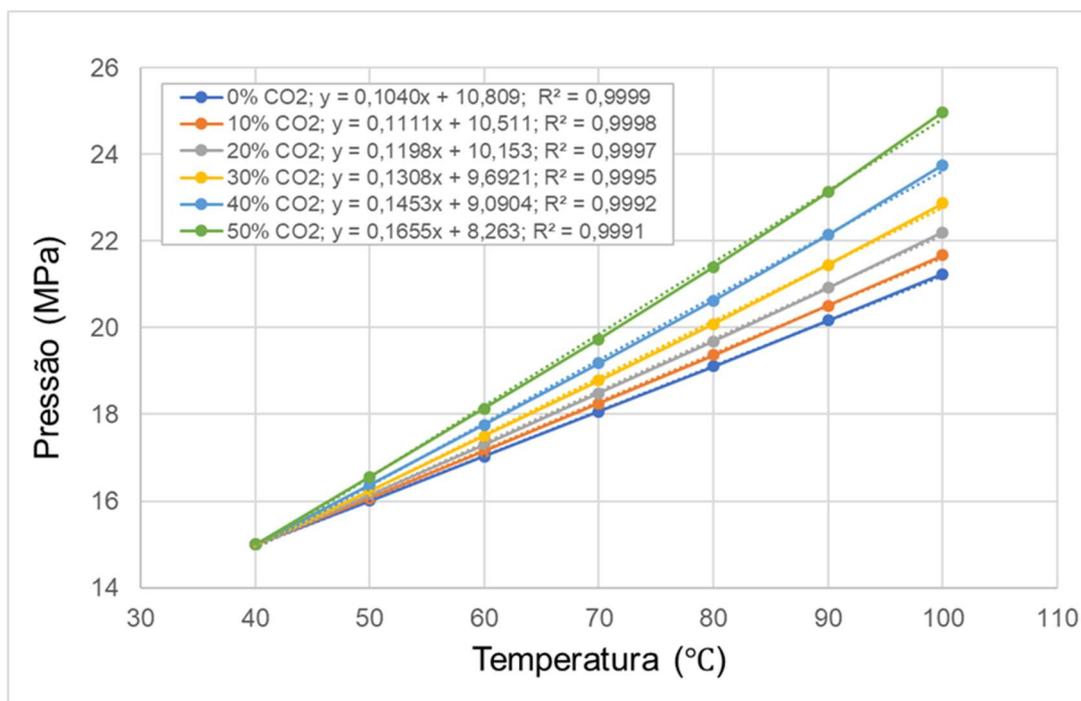


Fonte: autoria própria

#### 4.2.1 Influência da temperatura do ponto de partida

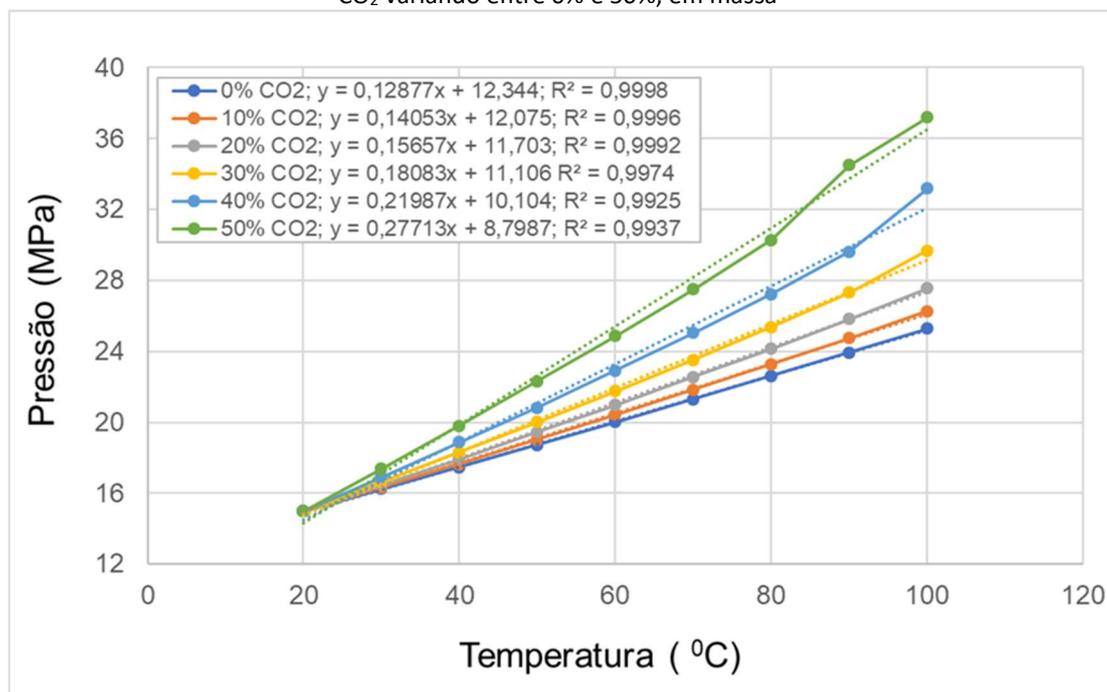
O ponto de partida para o teste de aquecimento influencia o aumento da taxa de pressão resultante. Conforme mostrado na Fig. 4.2.1.1, as inclinações obtidas para um ponto inicial de aquecimento em 40°C são menores do que as obtidas na Fig. 4.2.2 para 30°C. Por outro lado, um ponto de partida de temperatura mais baixa, como 20°C, causa maiores taxas de inclinação diferencial, conforme mostrado na Fig. 4.2.1.2. Situação semelhante ocorre na equação do gás ideal, onde a pressão exercida por um gás é proporcional à sua densidade e temperatura absoluta. Assim, um aumento na temperatura causa um aumento na pressão diretamente proporcional à densidade da massa aprisionada.

Figura 4.2.1.1– Comportamento da Pressão vs Temperatura de amostra de óleo, gás e CO<sub>2</sub> com vazão mássica e volumétrica constante. Variação de temperatura iniciando de 40°C a 100°C para CO<sub>2</sub> variando entre 0% e 50%, em massa



Fonte: autoria própria

Figura 4.2.1.2– Comportamento da Pressão vs Temperatura de amostra de óleo, gás e CO<sub>2</sub> com vazão mássica e volumétrica constante. Variação de temperatura iniciando de 20°C a 100°C para CO<sub>2</sub> variando entre 0% e 50%, em massa

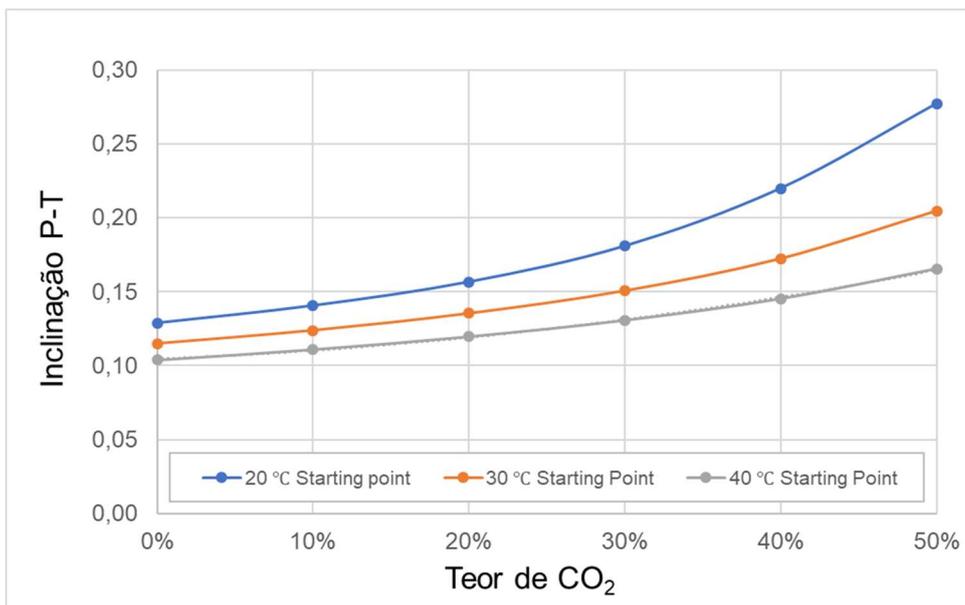


Fonte: autoria própria

É interessante notar que um pequeno desvio da linearidade ocorre quando a pressão atinge valores próximos a 30 MPa para o caso de 20°C mostrado na Fig. 4.2.1.2. Este efeito é devido a uma transição de fase de segunda ordem e se torna mais proeminente para pontos iniciais de pressão mais alta como será mostrado a seguir.

A curva da Fig. 4.2.1.3 apresenta uma comparação das inclinações P-T em função do teor de CO<sub>2</sub> para diferentes pontos de partida de temperatura para o teste de aquecimento da amostra, resumindo os resultados mostrados nas Figuras 4.2.2, 4.2.1.1 e 4.2.1.2. Embora a variação da taxa de pressão seja mais pronunciada para pontos iniciais de temperatura mais baixa, deve-se tomar cuidado para manter a temperatura acima do valor de formação de hidratos. Por exemplo, uma mistura de CH<sub>4</sub> (29%mol) com CO<sub>2</sub> (71%mol) com a adição de uma solução de NaCl em avaliação experimental obteve formação de hidrato próximo a 14°C para 15 MPa de pressão (Zheng *et al.*, 2020).

Figure 4.2.1.3 – Inclinação de linhas retas em função do teor de CO<sub>2</sub> para temperaturas iniciais de 20°C, 30°C e 40°C



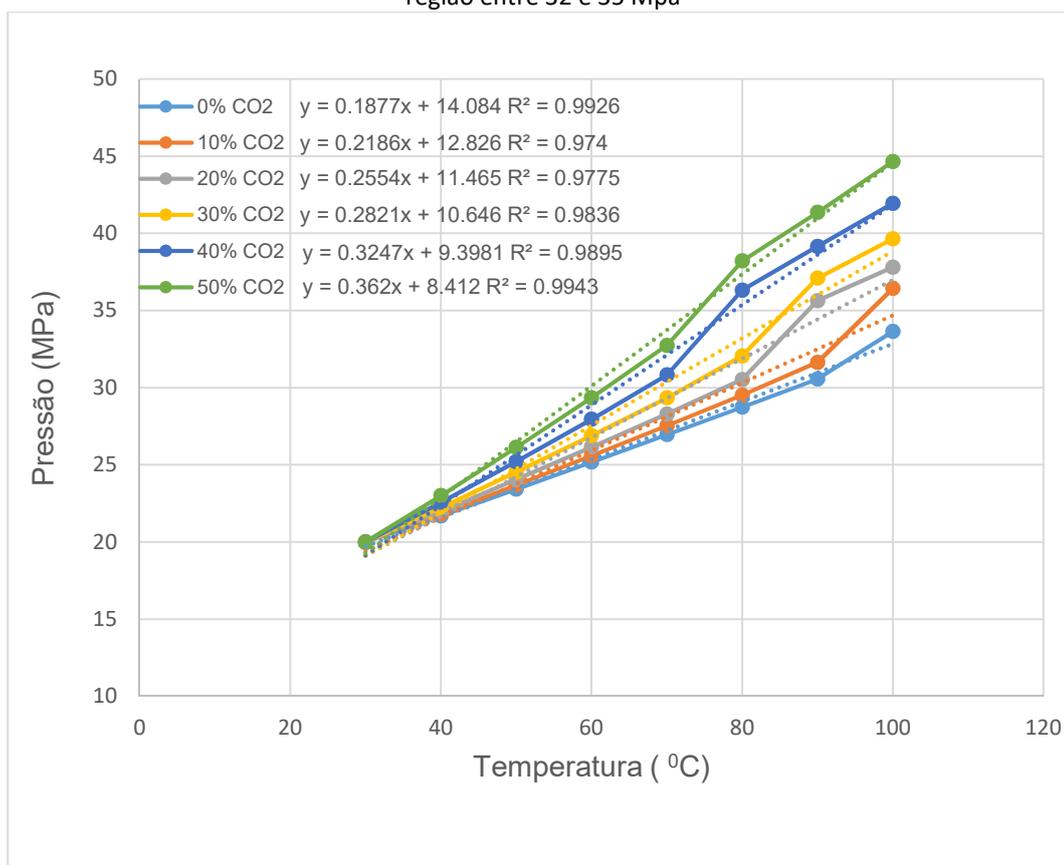
Fonte: autoria própria

#### 4.2.2 Influência da pressão no ponto de partida

Um valor de pressão inicial maior para o ensaio de aquecimento mostra uma descontinuidade próxima à região de 30 MPa, com mudança na inclinação para as curvas abaixo e acima deste ponto, como pode ser visto na Fig. 4.2.2.1 para a região inicial de 20 MPa/30°C. Isso é visto claramente, mesmo para o caso de conteúdo zero de CO<sub>2</sub>, na região de 32 a 35 MPa. À medida que o teor de CO<sub>2</sub> aumenta, a temperatura para esta ocorrência é reduzida, ficando mais próxima da região operacional de interesse. Esses são os pontos onde o aumento contínuo da fração líquida com pressão e temperatura sofre reversão. Para ilustrar o que está acontecendo, a Fig. 4.2.2.2 mostra a fração líquida da mistura em função da pressão para a temperatura constante de 75°C e uma taxa de 30% CO<sub>2</sub>. À medida que a pressão aumenta, a fração líquida aumenta monotonamente até cerca de 34 MPa quando então começa a diminuir, tornando-se zero na curva do ponto de orvalho em 49 MPa. As variações de pressão foram obtidas virtualmente com a variação da massa total da mistura. Tal fenômeno é chamado de condensação retrógrada quando a fração líquida da mistura, em vez de aumentar, se transforma em vapor com o

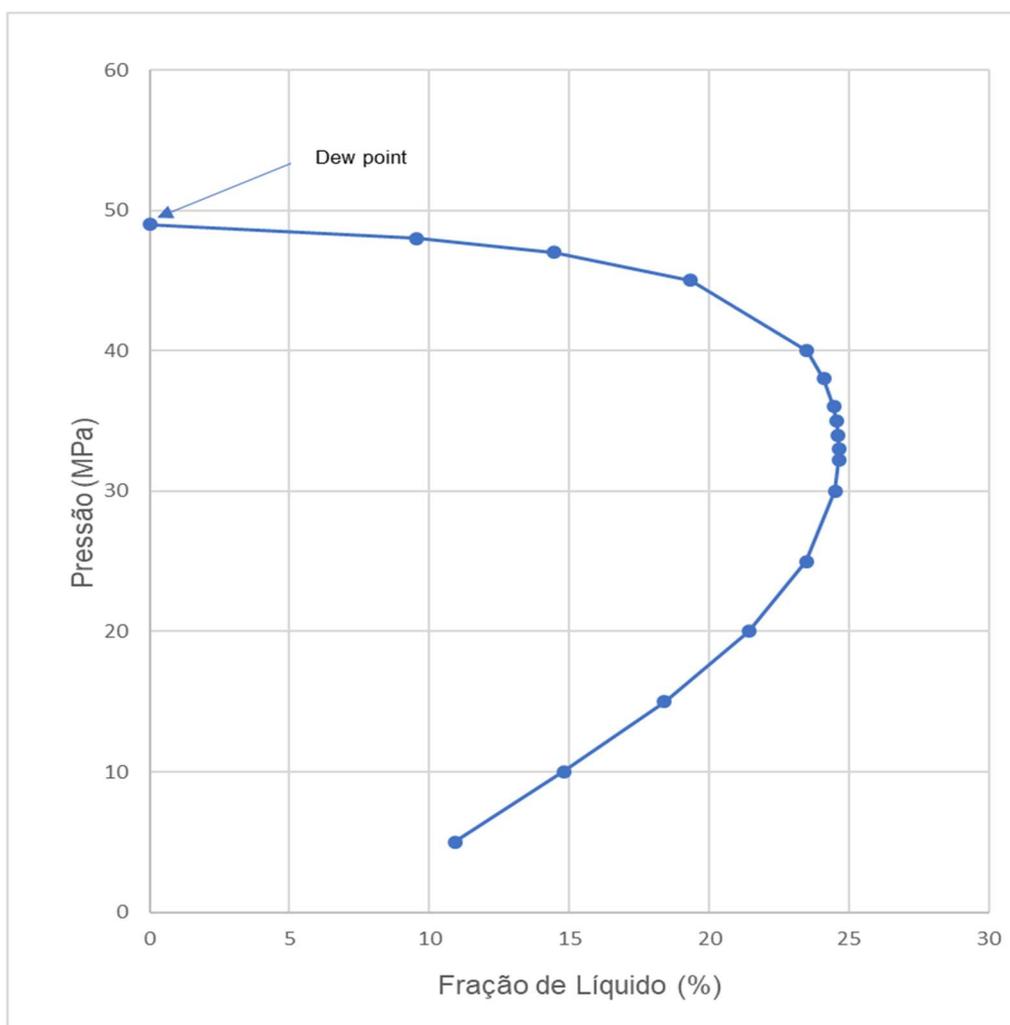
aumento da pressão. Este resultado é consistente com a evolução da fração líquida relatada por Peng-Robinson em seu artigo original de sua equação de estado, conforme observado no item 3.3, vide Fig. 3.3.3 (a) (PENG e ROBINSON, 1976).

Figura 4.2.2.1 – O aumento da pressão a partir do aquecimento do ponto de partida em 20 MPa @ 30 °C apresenta mudanças no comportamento da relação Pressão vs Temperatura na região entre 32 e 35 Mpa



Fonte: autoria própria

Figura 4.2.2.2 – Aumento e redução da fração de líquido na mistura de referência com 30% CO<sub>2</sub>, conforme aumento de pressão, à volume e temperatura constante de 75<sup>o</sup>C, na região próxima ao ponto de orvalho (*dew point*)

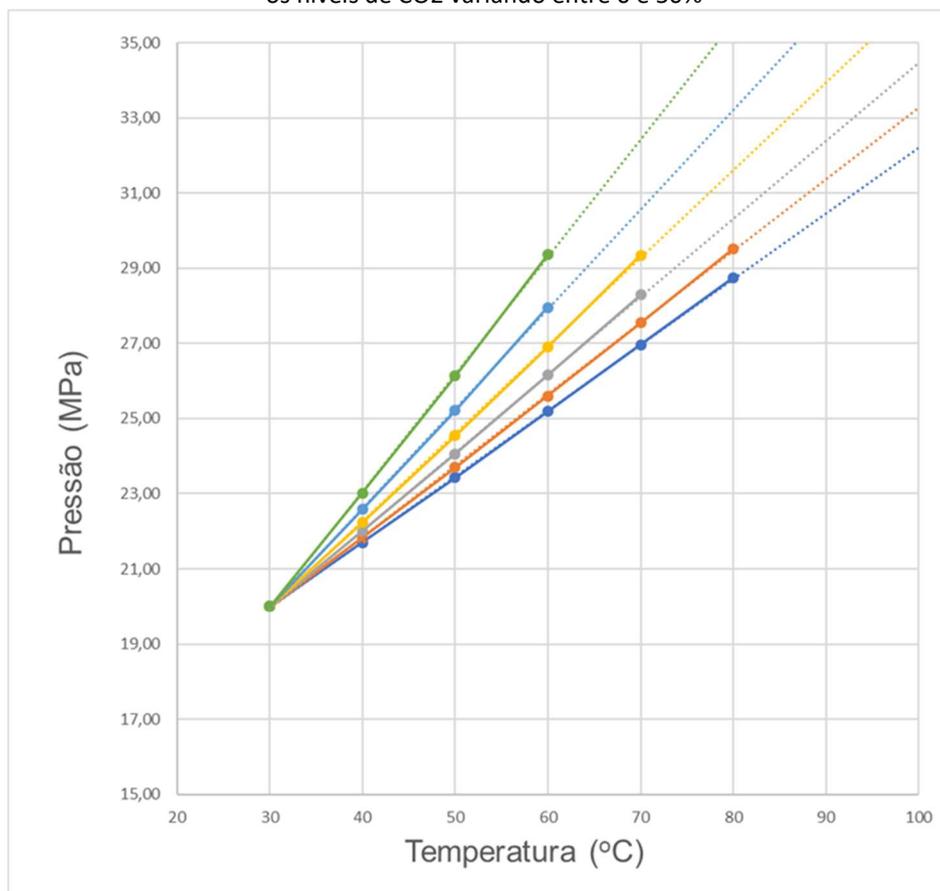


Fonte: autoria própria

Portanto, do ponto de vista de concepção da medição apresentada, para misturas com muitos componentes, seria importante ficar longe da faixa P-T próxima a transição de fases, limitando o aumento máximo de temperatura disponível para o medidor e impactando sua precisão. Para o caso de 20 Mpa @ 30°C mostrado na Fig. 4.2.2.1, poderia existir uma faixa entre 30 °C a 60 °C ainda aplicável que poderia viabilizar a leitura (vide Fig. 4.2.2.3). No entanto, a faixa operacional reduzida para o medidor pode se tornar um problema para alguns locais de produção do pré-sal, onde podem ocorrer pressões iniciais mais elevadas. Uma outra estratégia possível para contornar este problema seria substituir o ensaio de aquecimento por um ensaio de resfriamento, conforme exemplificado pelos resultados mostrados na Fig. 4.2.2.4 para um set point inicial de 28 MPa@80°C. Embora esta abordagem também forneça uma

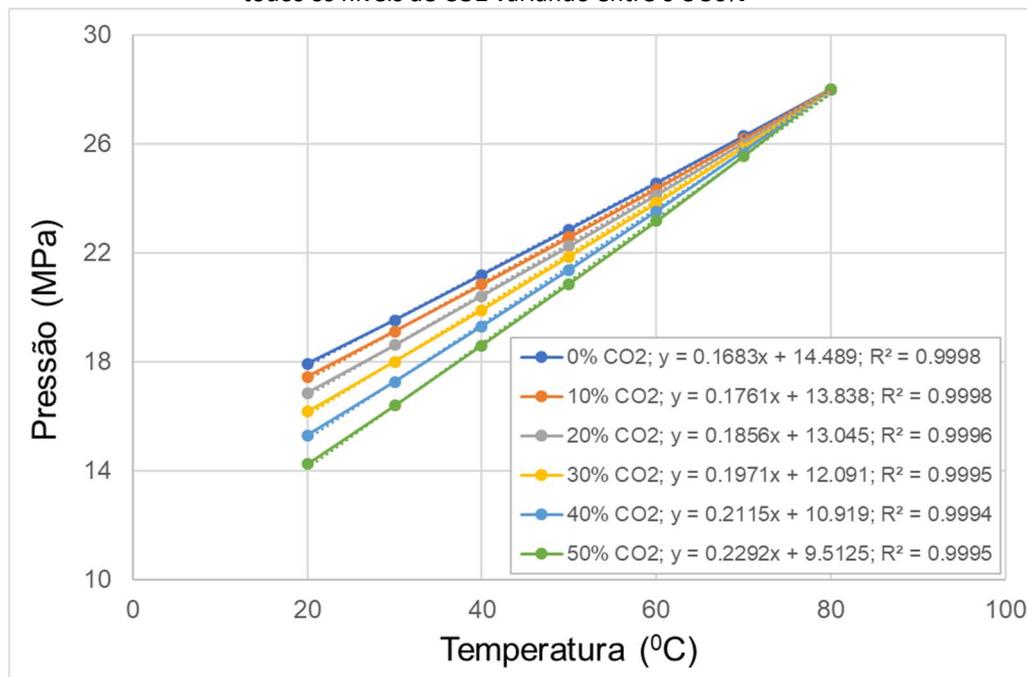
mesma resposta linear, o tempo de medição seria maior, pois o medidor precisaria ser resfriado certamente por troca térmica com a água do mar circundante.

Figure 4.2.2.3 – Alternativa pela mesma metodologia que gerou simulações obtidas nas curvas anteriores porém através de aquecimento até atingir 30 MPa para todos os níveis de CO2 variando entre 0 e 50%



Fonte: autoria própria

Figure 4.2.2.4 – Alternativa pela mesma metodologia que gerou simulações obtidas nas curvas anteriores porém através de resfriamento partindo do ponto 28 MPa @ 80 °C para todos os níveis de CO2 variando entre 0 e 50%

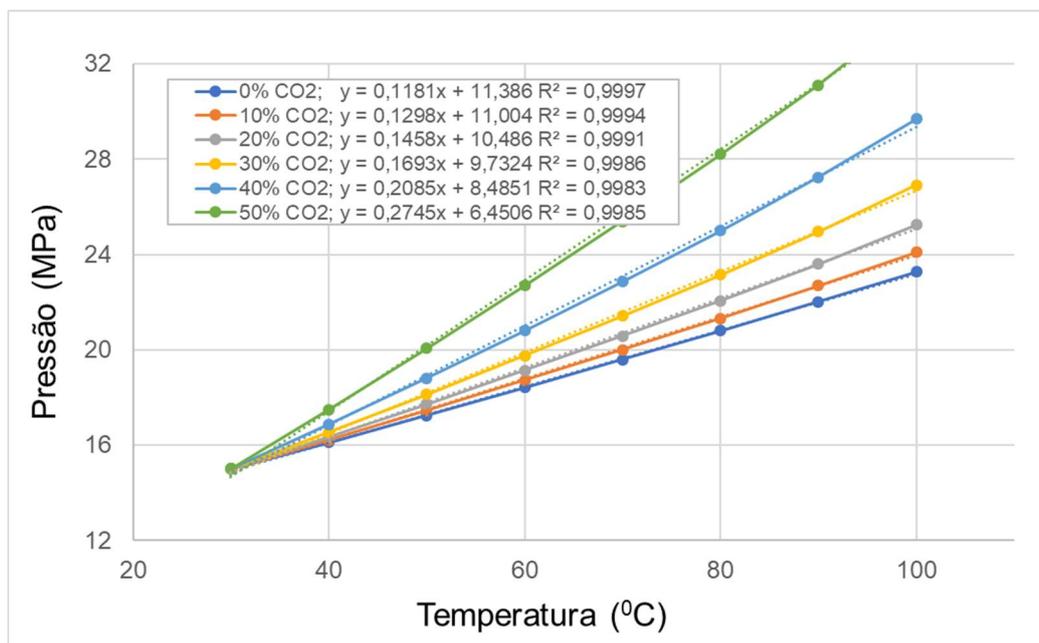


Fonte: Autor

#### 4.2.3 Influência da presença de água

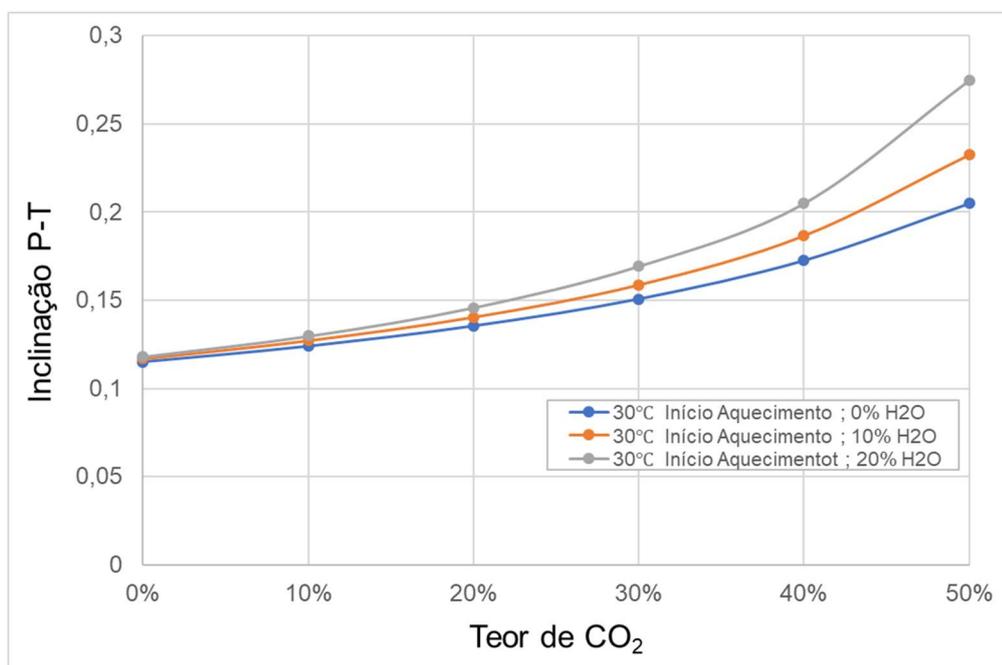
A Figura 4.2.3.1 repete o mesmo ensaio com a composição anterior obtida pela Figura 4.2.2, no entanto com adição de 20% de água pura. Nesta pode-se observar que a adição de água, na simulação pelo ASPEN HYSYS® , não prejudica o comportamento apresentado, pelo contrário. A presença de 20 % de água torna mais nítida as diferenças de comportamento para diversos níveis de teor de CO2. A Fig. 4.2.3.2 sintetiza os resultados obtidos, conforme ilustrado, para concentrações de massa de água de 0%, 10% e 20%. A influência do teor de CO2 torna-se mais pronunciada à medida que o teor relativo de óleo diminui. Por exemplo, no caso de 20% H2O + 50% CO2, o teor de óleo é de apenas 30%, que é menor que o teor de CO2. A questão da solubilidade do CO2 em água será abordada no capítulo 4.3.

Figura 4.2.3.1 – Comportamento de Pressão vs Temperatura de uma amostra de óleo, gás e CO<sub>2</sub> de um volume constante de controle com 20% de água pura



Fonte: autoria própria

Figura 4.2.3.2 – As inclinações se acentuam durante o aquecimento em função do teor de CO<sub>2</sub> e da temperatura inicial de 30 °C após a adição de 10% e 20% de água, em massa



Fonte: autoria própria

#### 4.2.4 Influência das unidades de medida na aferição do teor de CO<sub>2</sub>

Todas as variações analisadas foram obtidas usando composições de misturas em termos de massa, mantendo o volume constante. No entanto, sistemas de medição de vazão multifásica podem empregar diferentes unidades de vazão, necessitando de uma discussão sobre as outras abordagens alternativas: molar e volumétrica. A Tabela 4.2.4.1 apresenta o conteúdo nessas três diferentes condições mostrando as variações em relação à vazão total. É evidente que ao usar a vazão molar para as mesmas vazões mássicas representadas figuras anteriores, o teor de CO<sub>2</sub> em relação à vazão total seria menor. Da mesma forma, ao considerar os mesmos teores de CO<sub>2</sub> em relação à vazão volumétrica, os teores seriam ainda menores. No entanto, independentemente das unidades de fluxo utilizadas, é possível obter resultados comparáveis. Por exemplo, um teor de 30% de CO<sub>2</sub> em relação à massa total da mistura equivale a 27,3% em termos de fração molar e 20% em termos de fração de volume líquido, nas condições padrão (*standard* – 101,325 KPa@20°C). Deve-se notar que a medição de vazão volumétrica é um pré-requisito para medição fiscal que em muitos países devem ser informadas nas citadas condições padrão, como na região do pré-sal brasileiro.

Tabela 4.2.4.1 – Teores de CO<sub>2</sub> em misturas com óleo e gás para vazão total de 10,000 kg/h Total, valores calculados nas condições standard (101,325 kPa@20°C)

	10% CO <sub>2</sub>	20% CO <sub>2</sub>	30% CO <sub>2</sub>	40% CO <sub>2</sub>	50% CO <sub>2</sub>	60% CO <sub>2</sub>	70% CO <sub>2</sub>
<b>Vazão Mássica (kg/h)</b>	1.000	2.000	3.000	4.000	5.000	6.000	7.000
<b>Fração em Massa</b>	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700
<b>Vazão Molar (kgmole/h)</b>	22,722	45,445	68,167	90,889	113,611	136,334	159,056
<b>Fração Molar</b>	0,089	0,180	0,273	0,368	0,467	0,568	0,671
<b>Vazão Volumétrica (m<sup>3</sup>/h)</b>	1,212	2,423	3,635	4,847	6,058	7,270	8,481
<b>Fração Volumétrica</b>	0,061	0,128	0,200	0,281	0,369	0,467	0,577

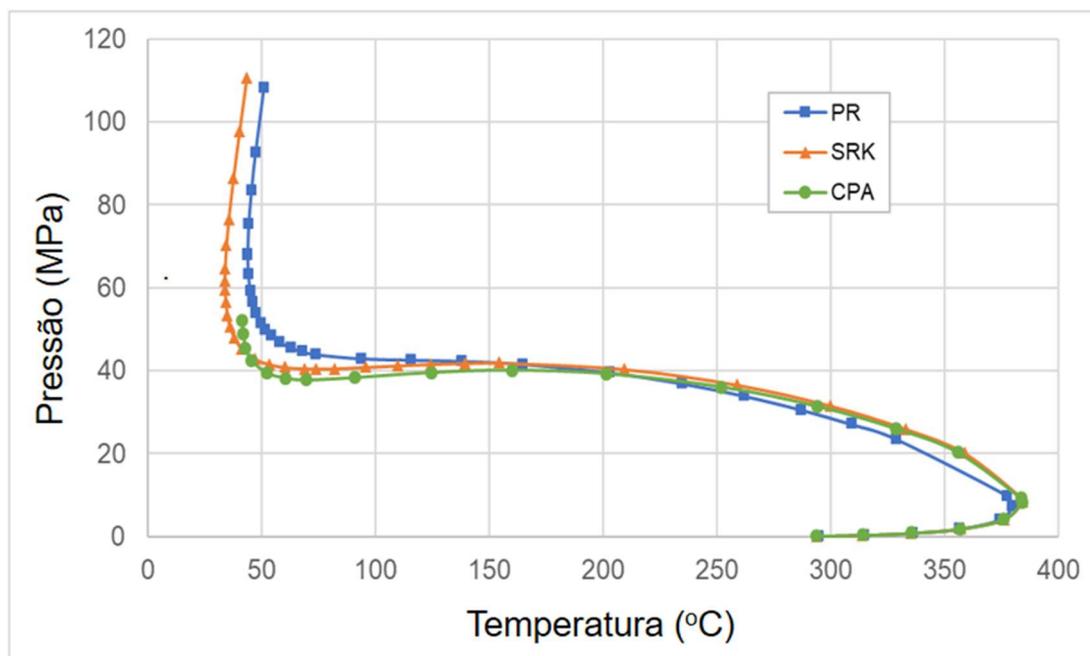
Fonte: autoria própria

#### 4.2.5 Influência da equação de estado (EoS)

A aplicação da EoS para verificar o comportamento do sistema óleo-gás-CO<sub>2</sub> foi investigada para as equações de Peng Robinson (PR), Soave Redlich Kwong (SRK) e Cubic Plus Association (CPA), todas através da utilização do ASPEN HYSYS®. As equações de estado PR e a SRK foram selecionadas por seu uso bastante amplo na indústria petrolífera e a equação CPA por incorporar termos de associação para explicar a interação polar entre moléculas (KONTOGEORGIS *et al.*, 2004) e seu uso na modelagem de soluções aquosas (KONTOGEORGIS *et al.*, 2004), (LI e FIROOZABADI, 2009) e (CHEN e YANG, 2018). Os parâmetros e condições utilizados no modelo ASPEN HYSYS® são apresentados no Apêndice A.

A Figura 4.2.5.1 apresenta o comportamento do envelope de fases obtido pelo ASPEN HYSYS® para uma mistura composta pelos hidrocarbonetos pesados listados na Tabela 3.1.1 e teor de CO<sub>2</sub> de 50%, em massa. Pode-se observar a semelhança nos resultados das três equações de estado citadas. A principal diferença ocorre na faixa de temperatura entre 40 e 100 °C, típica região de interesse do pré-sal brasileiro.

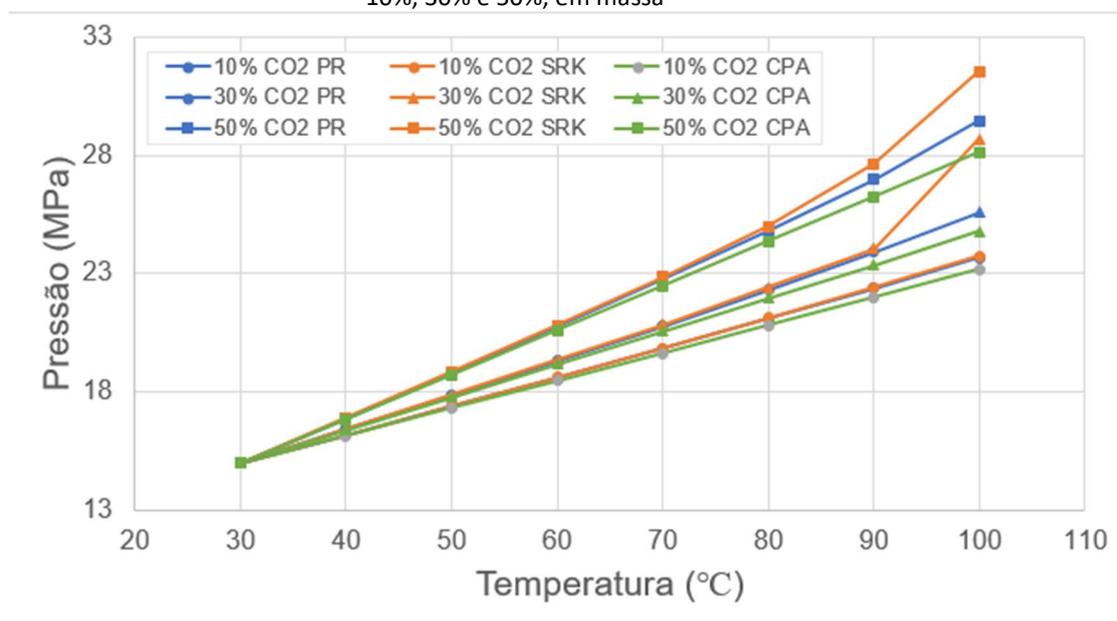
Figura 4.2.5.1 – Diagrama de fases P-T com as equações de estados PR, SRK e CPA, realizado em ASPEN HYSYS® para mistura mássica de fluxo de petróleo com alto RGO com 50% CO<sub>2</sub>



Fonte: autoria própria

O processo isocórico no medidor proposto foi simulado pelas três equações de estado nas mesmas condições do medidor utilizado na Figura 4.3.2, seguindo o procedimento descrito pela metodologia exposta no capítulo 3. A Figura 4.2.5.2 demonstra que PR e SRK produzem resultados bastante semelhantes até aproximadamente 80 a 90°C. As duas curvas começam a diferir à medida que se aproximam da região do ponto de orvalho, onde ocorre o fenômeno de condensação retrógrada. Isso é consistente com a separação dos envelopes de fase SRK e PR que ocorre abaixo de 100 °C, como mostrado na Fig. 4.2.5.1. Curiosamente, este desvio da curva linear não é observado na faixa de temperatura simulada quando a equação CPA é usada. No entanto, independentemente da EoS utilizada, a curva do processo isocórico é linear ao longo de uma faixa significativa de temperatura de interesse e sua inclinação se correlaciona com o teor de CO<sub>2</sub>.

Figura 4.2.5.2 – Comportamento da relação Pressão vs Temperatura de uma amostra de óleo, gás e CO<sub>2</sub> com massa e vazão volumétrica constantes, utilizando EoSs SRK, PR e CPA. A pressão inicial é de 15 MPa e a temperatura é aumentada de 30 °C para 100 °C para teores de CO<sub>2</sub> variando de 10%, 30% e 50%, em massa



Fonte: autoria própria

Dado os resultados obtidos, conclui-se que a alternativa de aprisionamento de amostra representativa de mistura multifásica com possível ensaio de pressão e temperatura se mostrou uma informação bastante promissora para a obtenção do teor de CO<sub>2</sub>. A combinação com outras técnicas, como espectroscopia por exemplo, pode ser utilizada como aliadas à redução de incerteza na referida medição além de prover uma redundância para aumento da confiabilidade. Observa-se também que a redução da incerteza na obtenção de tais valores depende fundamentalmente de informações sobre a composição molar dos diversos hidrocarbonetos que compõem a mistura (ensaios de PVT). O que não difere do que já é feito para utilização de medidores multifásicos, por exemplo.

Tais resultados foram utilizados no embasamento de um pedido de patente CIMATEC-PETROBRAS (BR 10 2022 007600 6), após busca efetuada por agência qualificada.

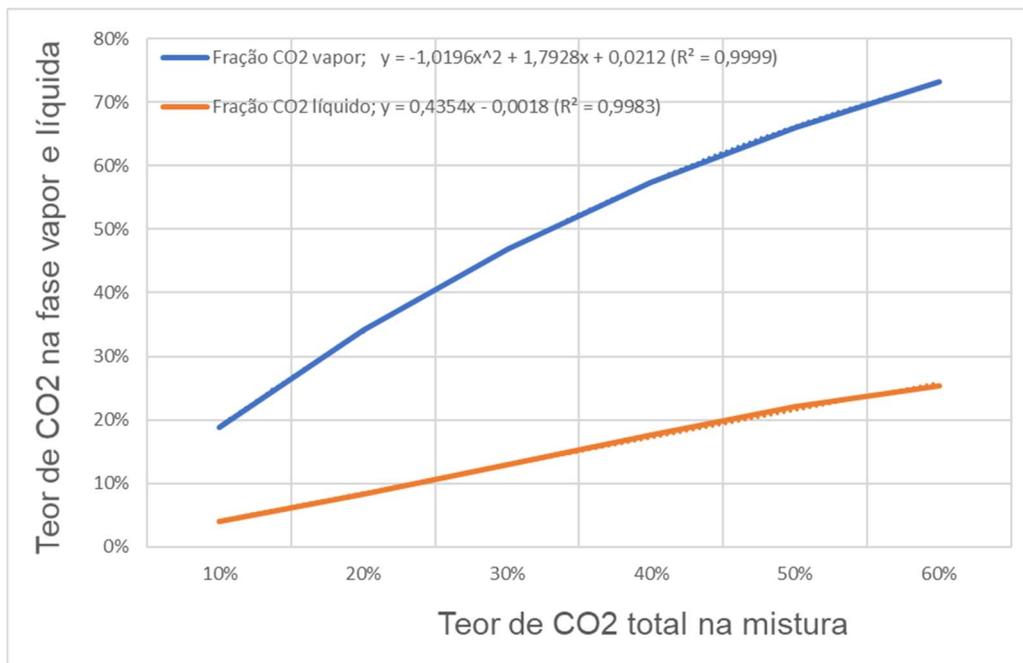
### 4.3 Medição do teor de CO<sub>2</sub> apenas na fase vapor como referência para valor total

Como citado no item 3.2, esta pode ser uma oportunidade para a medição total do teor de CO<sub>2</sub> numa mistura multifásica em virtude do fato de já existirem tecnologias desenvolvidas que permitem tal medição apenas para a fase vapor. Será demonstrado que, havendo informação prévia dos dados de composição dos hidrocarbonetos e eventualmente do teor de água, pode-se aplicar o mesmo modelo para inferir o teor de CO<sub>2</sub>.

Com o objetivo de verificar a forma como o teor de CO<sub>2</sub> se manifesta na condição de vapor do fluxo multifásico, foram efetuadas diversas simulações no ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, ainda com a mesma composição de petróleo da Tab. 3.1.1, onde comprovadamente existe a expectativa de componentes na fase líquida e vapor. Foram simuladas diversas condições: pressões entre 15 a 35 Mpa, temperaturas entre 40 e 80°C, teores de até 20% de água pura e em todas simulações puderam ser estabelecidos os valores com que os teores de CO<sub>2</sub> se solubilizam entre as fases vapor, líquida e aquosa, em massa. Deve-se observar que na fase aquosa os valores de solubilidade do CO<sub>2</sub> são bastante reduzidos em comparação com fase vapor e a oleosa, principalmente.

A Figura 4.3.1 apresenta, para a simulação realizada com a mistura padrão da Tabela 3.1.1 através do modelo com ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, um diagrama que estabelece a relação entre o teor de CO<sub>2</sub>, em massa, na fase líquida e na fase vapor em relação ao teor de CO<sub>2</sub> total na mistura, para a pressão de 15 MPa bar e 40°C, ou seja, verifica como para as citadas condições, de pressão e temperatura, a massa de CO<sub>2</sub> se subdivide entre líquido e vapor. Como exemplo, para um teor total de CO<sub>2</sub> no fluxo multifásico de 45%, em massa, verifica-se que haveria uma medição de 20% de CO<sub>2</sub> na fase líquida e 62% na fase vapor. Tal relação entre o teor de CO<sub>2</sub> total na mistura e o teor obtido apenas na fase vapor, apesar da similaridade com o comportamento linear, fica melhor representada por um polinômio de segunda ordem. Já para o percentual existente na fase líquida, a equação da reta é bem representativa.

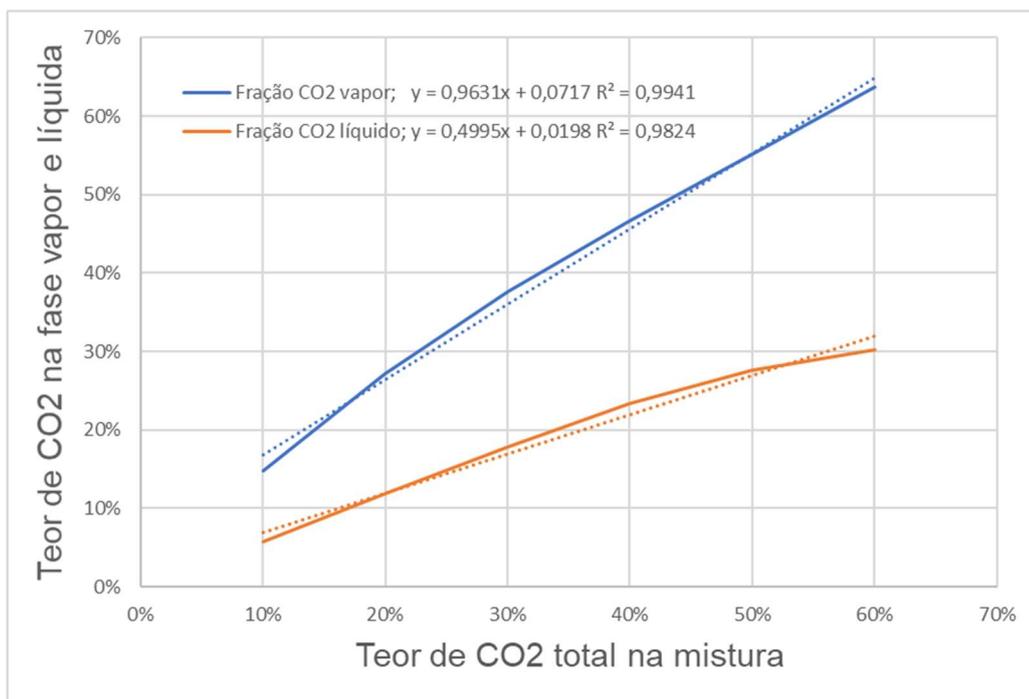
Figura 4.3.1 – Relação entre o teor de CO2 da mistura multifásica e o teor de CO2 na fase vapor e na fase líquida, pressão de 15 MPa@40°C, sem água, em massa



Fonte: autoria própria

Da mesma forma, quando a mesma mistura é submetida a pressões da ordem de 35 MPa, confirma-se a permanência na região de equilíbrio líquido-vapor (ELV). A Figura 4.3.2 apresenta tal condição que na prática se repete com ou sem água e em temperaturas entre 40 e 80°C.

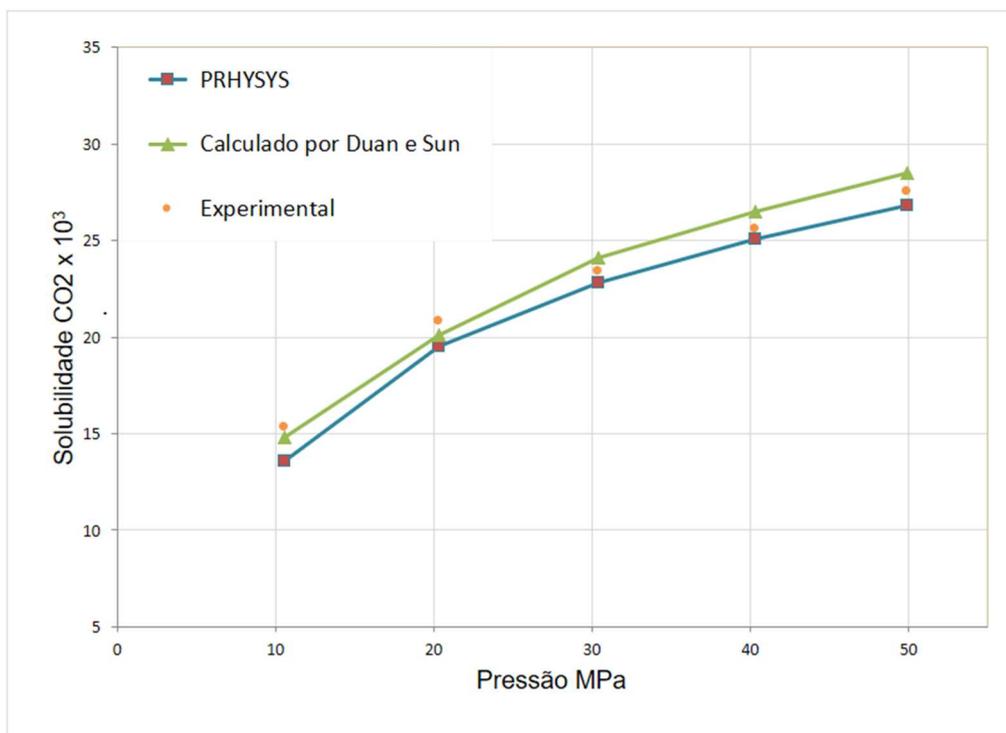
Figura 4.3.2 – Relação entre o teor de CO<sub>2</sub> da mistura multifásica e o teor de CO<sub>2</sub> na fase vapor e líquida, pressão de 35 MPa@60°C, sem água, em massa



Fonte: autoria própria

O acréscimo de água pura não interfere de forma substancial no comportamento de saturação de CO<sub>2</sub> tanto na fase líquida quanto na fase vapor, haja vista que a difusão do CO<sub>2</sub> na água é marginal. A Figura 4.3.3 apresenta a curva de solubilidade, em mol, do CO<sub>2</sub> em água pura com dados experimentais de (QIN *et al.*, 2008) comparando com a curva calculada por (DUAN e SUN, 2003) e a simulação da mesma solubilidade pelo ASPEN HYSYS<sup>®</sup>, vide Tabela 4.3.1.

Figura 4.3.3 – Comparação de resultados para solubilidade do CO<sub>2</sub> em água pura entre dados experimentais, cálculo por (DUAN e SUN, 2003) e PR através do ASPEN HYSYS®



Fonte: adaptado de Qin *et al.* (2008)

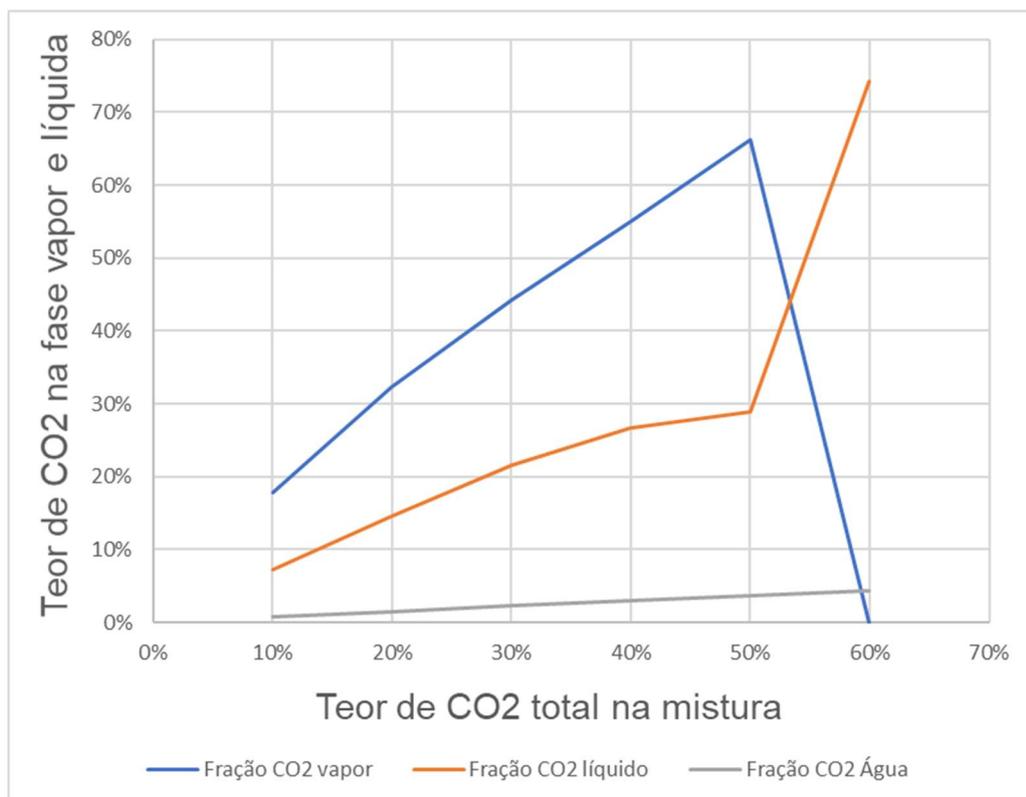
Tabela 4.3.1 – Comparação de resultados para solubilidade do CO<sub>2</sub> em água pura entre dados experimentais, cálculo por (DUAN e SUN, 2003) e PR através do ASPEN HYSYS®

Temperatura (K)	Pressão (Mpa)	(fração molar CO <sub>2</sub> em líquido)		
		Experimental	Calculado por Duan e Su	PRHYSYS
375,2	39.23	0,0153	0,0148	0,0136
375,3	43.07	0,0208	0,0208	0,0195
375,8	47.37	0,0234	0,0241	0,0228
375,5	49.59	0,0256	0,0265	0,0251
375,0	53.97	0,0275	0,0285	0,0268

Fonte: adaptado de Qin *et al.* (2008)

No entanto, para as condições de 35 Mpa@60°C com 20% de água pura, Fig. 4.3.3, quando o teor de CO<sub>2</sub> atinge valores superiores à 50% a simulação apresenta o resultado superando o ponto de bolha (*bubble point*) causando a condensação de vapor em duas fases líquidas: uma oleosa e outra aquosa. Este exemplo evidencia que, dependendo dos teores de CO<sub>2</sub>, pressão e temperatura, eventualmente poderá não ocorrer fases vapor.

Figura 4.3.4 – Relação entre o teor de CO<sub>2</sub> da mistura multifásica e o teor de CO<sub>2</sub> na fase vapor, líquida e aquosa, pressão de 35 MPa@60°C, 20% água pura, em massa



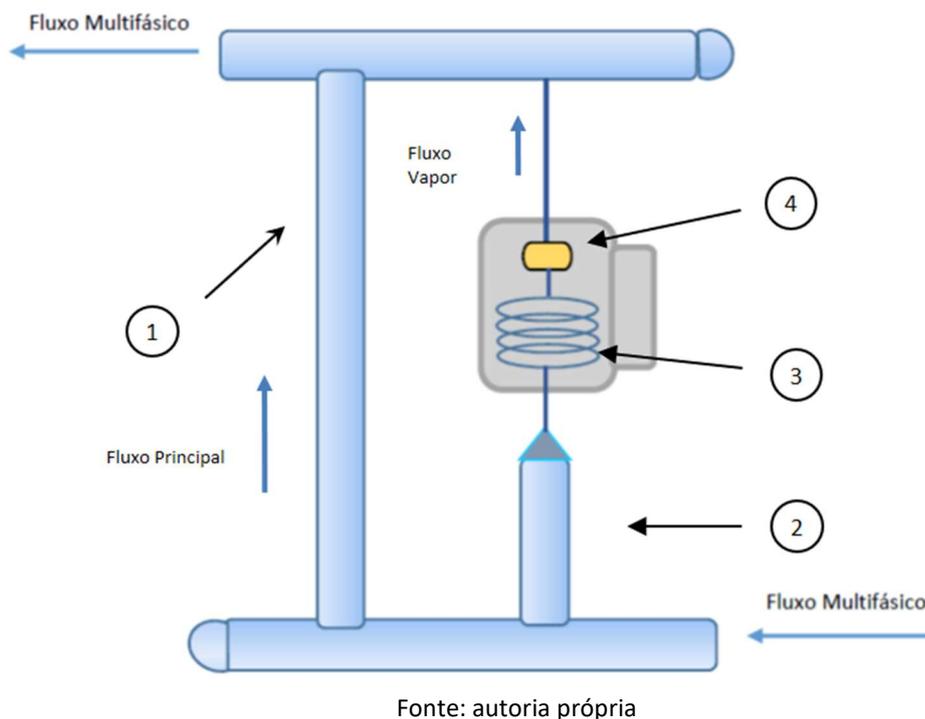
Fonte: autoria própria

Dados os resultados apresentados, as simulações demonstraram que existe uma relação aproximadamente linear entre o teor de CO<sub>2</sub> de toda a mistura com o teor de CO<sub>2</sub> componente apenas na fase vapor. Portanto, a utilização um dispositivo comercial espectroscópico capaz de medir o teor de CO<sub>2</sub> em fase gasosa, ajustado com algoritmo adequado composto pelas informações precisas de PVT, seria capaz de informar o teor de CO<sub>2</sub> de toda a mistura multifásica. Ressalta-se também, que a diluição do CO<sub>2</sub> na fase aquosa é bastante reduzida para água pura. Seria necessário verificar experimentalmente a diferença do comportamento entre água pura e salgada. Com relação às situações em que a mistura multifásica não se manifesta na fase vapor e, portanto, impediriam a referida leitura do teor de CO<sub>2</sub> por instrumento dedicado, uma alternativa, seria a instalação de dispositivo que capturasse e aquecesse os componentes na fase líquida para leitura em temperatura mais elevada como proposto na Figura 4.3.5. Esta apresenta um arranjo de tubulação onde o fluxo multifásico composto por gás, óleo, água e CO<sub>2</sub> escoam por uma tubulação proveniente de um poço de produção. O fluxo tem sua direção modificada em 90°, ampliando o diferencial

de pressão entre as duas tubulações em paralelo (1). Um acumulador (2) poderia ser instalado na posição vertical, em *by-pass*, permitindo o acúmulo e fluxo de vapores ou das frações mais leves da mistura contornando a vazão principal. Na grande maioria dos casos, o fluido acumulado estaria na fase vapor composta por gás natural, CO<sub>2</sub> e vapor d'água, na quase totalidade. Um aquecedor (3) poderia ser utilizado para garantir que não haja presença de fase líquida que prejudique o funcionamento de um analisador automático (4), com princípio ótico, espectroscópico, eletroquímico, eletromagnético, ou outros, de acordo com o estado da arte, seria capaz de efetuar a leitura do teor de CO<sub>2</sub> na condição molar, mássica ou volumétrica.

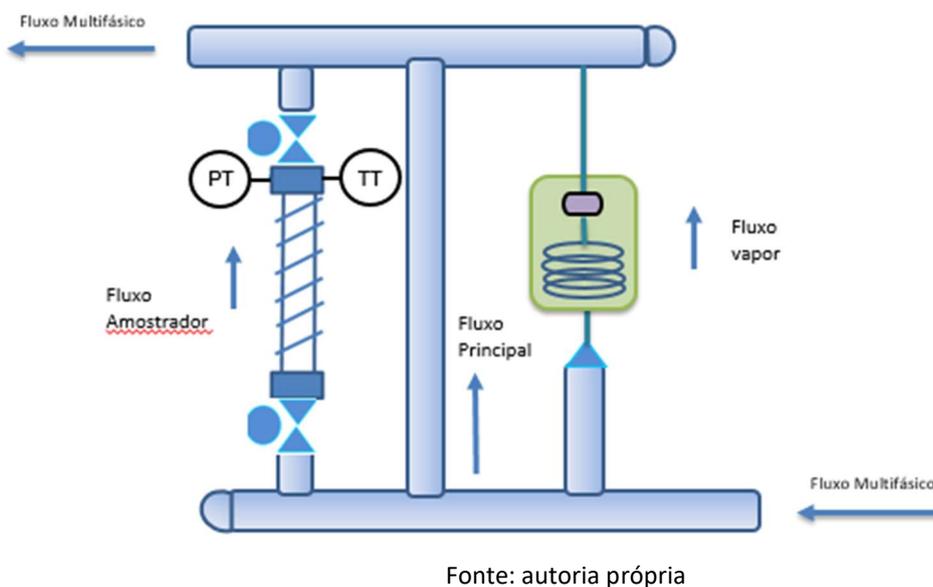
Existem tecnologias comerciais ou de domínio público identificadas, tais como sensores espectroscópicos com potencial para obtenção da taxa do CO<sub>2</sub> no estado gasoso que poderiam ser utilizados (DONG *et al.*, 2008; ZUO *et al.*, 2008; JANGALE, 2012). Tal fato permite a utilização de sensores robustos e com nível de desenvolvimento mais avançado sem os problemas inerentes aos sensores da fase líquida como pequeno caminho óptico suscetibilidade a formação de filmes. O ambiente seria menos úmido com teor de água inferior ao restante da mistura, viabilizando a utilização de espectroscopia de infravermelho próximo (*Near InfraRed - NIR*), que normalmente é mais barato e robusto que a espectroscopia de infravermelho médio (*Mid InfraRed - MIR*), por exemplo. Tal concepção foi utilizada no embasamento de um pedido de patente CIMATEC-PETROBRAS (BR 10 2022 024006 0), após busca efetuada por agência qualificada.

Figura 4.3.5 – Concepção de dispositivo para medição do teor de CO<sub>2</sub>, apenas na fase vapor, de uma mistura multifásica



No entanto, o fato de existir duas concepções não impede a utilização dos dois dispositivos conjuntamente, conforme apresentado pela Figura 4.3.6, trazendo a viabilidade de uma sinergia positiva e a possibilidade de um processo iterativo entre os dois resultados.

Figura 4.3.6 – Arranjo de possível atuação conjunta do medidor do teor de CO<sub>2</sub> proposto na Figura 4.2.1 e o da Figura 4.3.5



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposto e simulado um conceito de medidor de CO<sub>2</sub> para medição de uma mistura multifásica de petróleo em condições submarinas. A operação do medidor é baseada na mudança de pressão observada durante um ensaio de aquecimento de uma amostra retida.

Utilizando um modelo no programa de engenharia Aspen HYSYS® com equações de estado apropriadas, foi possível simular o comportamento termodinâmico de fluidos em processo isocórico num medidor virtual misturando óleo e gás com vários níveis de CO<sub>2</sub>. Os resultados indicam que as curvas P-T são lineares e a inclinação aumenta com o aumento do teor de CO<sub>2</sub>, principalmente na faixa típica da grande maioria de campos de produção do pré-sal. Conceitos para um sistema de medição do teor CO<sub>2</sub> para escoamento multifásico em pressões submarinas foram avaliados e obteve-se os seguintes resultados:

- a) Com auxílio da Termodinâmica foi estabelecida uma metodologia com o objetivo de facilitar a medição, quando existente, de elevados níveis de CO<sub>2</sub> na produção de petróleo;
- b) Utilizando o programa ASPEN HYSYS, como ferramenta, foi proposto modelo computacional com objetivo de emular o funcionamento de um possível medidor de CO<sub>2</sub>, com o objetivo de verificar adequadamente o teor de CO<sub>2</sub> em um fluxo de produção de óleo e gás entre o poço *offshore* e a plataforma;
- c) Foram estabelecidos e analisados dois conceitos para medidores de CO<sub>2</sub> em fluxo multifásico de produção;
- d) O modelo desenvolvido foi validado com dados da literatura.

A influência da EoS utilizada na simulação foi investigada para as equações de Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Cubic Plus Association (CPA). Todas elas demonstraram uma dependência linear da mudança de pressão com a temperatura para uma ampla faixa de temperaturas, cuja inclinação é dependente do teor de CO<sub>2</sub>. Para os casos investigados, as simulações SRK e PR EoS's ficaram

normalmente muito próximas na região linear das curvas P-T, desde que sejam evitadas as regiões de condensação retrógrada. Os medidores de CO<sub>2</sub> propostos são ambos simples e de fácil implementação, necessitando apenas de um vaso cilíndrico, sistema de aquecimento e transmissores de pressão e temperatura. Os dados PVT coletados para a calibração de medidores de vazão multifásicos também podem ser usados para calibrar o medidor de CO<sub>2</sub> e no auxílio da seleção da EoS mais adequada para a composição de cada poço de petróleo.

As características do petróleo variam constantemente de forma substancial conforme o reservatório de origem e até mesmo de poço para poço dentro de um mesmo reservatório. Conforme demonstrado, dependendo das características operacionais (pressão e temperatura), aliadas ao nível de contaminantes, o comportamento dos fluidos produzidos pode variar de forma expressiva, ora se apresentando como líquido e vapor, líquido-líquido, ou mesmo apenas com toda mistura na condição de vapor. Inclusive todas as citadas variações poderão se manifestar durante os vários estágios que compõem a vida útil de unidades de produção de petróleo e gás.

Foi verificado que o processo isocórico apresentou resultados com elevada consistência nas misturas com conteúdo de equilíbrio líquido-vapor ou apenas em fase vapor. As condições de equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor não foram simulados através de processo isocórico neste trabalho. Da mesma forma, não foi possível realizar simulações com salmoura.

Importante observar que não foi objetivo deste trabalho identificar as propriedades físicas das misturas de hidrocarbonetos e contaminantes, tais como viscosidade e densidade e nem a melhor equação de estado para os métodos propostos. Acredita-se que somente avaliações experimentais dedicadas poderão fornecer as respostas relacionadas à melhor equação de estado e tais resultados, muito provavelmente, poderão variar de acordo com as características operacionais e composições dos fluidos. Neste aspecto, ressalta-se que o objetivo principal estabelecido neste trabalho foi identificar oportunidades alternativas para medição de elevados níveis de CO<sub>2</sub> na produção de petróleo.

Como resultado deste trabalho houve uma produção científica com a publicação de dois artigos e o registro de duas patentes apresentados no Apêndice B.

## 5.1 Trabalhos Futuros

Considera-se este assunto como bastante promissor e haveria as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- Comprovação laboratorial das duas alternativas sugeridas de forma a avaliar o grau de efetividade de tais sugestões;
- Desenvolvimento de modelo com utilização de salmoura com diversos níveis de componentes suscetíveis de ocorrerem no pré-sal;
- Prototipagem e teste de um medidor se as citadas validações anteriores apresentarem resultados positivos;
- Avaliação de possível integração com medidores de vazão multifásicos.

## REFERÊNCIAS

- AIMOLI, C. G. **Propriedades Termodinâmicas e de Transporte de Metano e Dióxido de Carbono**: Um Estudo por Simulação Molecular. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2019.
- ALLAHYARZADEH-BIDGOLI A.; DEZAN D. J.; SALVIANO L. O.; OLIVEIRA JUNIOR S.; YANAGIHARA J. I., Lifetime sensitivity analysis of FPSO operating parameters on energy consumption and overall oil production in a pre-salt oil field. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, n. 11, p. 1483–1507, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1659247>. Acesso em: 18 nov. 2023.
- ALLAHYARZADEH-BIDGOLI, A.; HEIDARYAN, E.; YANAGIHARA J. I.; PESSOA FILHO P. A., Assessment of correlations and simulation software to calculate phase diagrams of pre-salt fluids. **Petroleum Science and Technology**, n. 30, march, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/96416-MS>. Acesso em: 18 nov. 2023.
- AL-MESHARI, A. A.; MCCAIN, W. D. New Strategic Method to Tune Equation-of-state for compositional simulation. **SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition**. SPE, 2005.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 16, de 18 de junho de 2008**. Disponível em: < <https://www.gov.br/anp/pt-br> >. Acesso em: 18 nov. 2023.
- ASPEN HYSYS®. Disponível em: < <https://www.aspentech.com> >. Acesso em: 10 nov. 2022.
- BARRES, O. *et al.* Application of Micro-FT-IR Spectroscopy to Individual Hydrocarbon Fluid Inclusion Analysis. **Applied Spectroscopy**, v. 41, n. 6, 1987.
- BAXTER, L.; BAXTER, A.; BURT, S. Cryogenic CO<sub>2</sub> capture as a cost-effective CO<sub>2</sub> capture process. *In: Proceedings of the International Pittsburgh Coal Conference*. Pittsburgh, PA, USA, 20–23 September 2009. [Google Scholar] 30 July 2020.
- BELTRÃO, R. L. C. *et al.* **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. *Offshore Technology Conference - OTC*, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.4043/19880-MS>. Acesso em: 6 out. 2023.
- BIDART, A.M.F., *et al.* **Challenges in Offshore Natural Gas Processing**. *Offshore Technology Conference - OTC*, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4043/26225-MS>. Acesso em: 6 out. 2023.
- BIEKER H.P. *et al.* Real Time Production Optimization of Oil and Gas Production Systems: A Technnology Survey. **SPE Production & Operations**, nov. 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/99446-PA>. Acesso em: Acesso em: 18 nov. 2023.

BRENNEN C. E. **Fundamental of Multiphase Flow**, Cambridge University Press, 2005.

BRILL, J. P.; MUKHERJEE, H. **Multiphase Flow in Wells**. SPE, 1999.

BRILL, J. P.; BEGGS, H. D. **Two Phase Flow in Pipes**, U. of Tulsa, Tulsa, Oklahoma, 1991.

BRITTO, A. F. *et al.* Multiphase flow mobility impact on oil reservoir recovery: An open-source simulation. **AIP Advances**, v. 10, n. 3, 2020.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentos da Termodinâmica – Computer-Aided Thermodynamics Tables 3**. São Paulo: Blucher, 2009.

CAMPOS, N. A. *et al.* Lula Alto – Strategy and Execution of a Megaproject in Deep Water Santos Basin Pre-Salt. **Offshore Technology Conference Brazil**, 2017 – OTC-28164-MS. Disponível em: <https://doi.org/10.4043/28164-MS>. Acesso em: 13 nov. 2023.

CHEN, Z.; YANG, D. Prediction of Phase Behaviour for n-Alkane-CO<sub>2</sub>-Water Systems with Consideration of Mutual Solubility Using Peng-Robinson Equation of State. **Journal of Supercritical Fluids**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.020>. Acesso em: 13 nov. 2023.

CHEN, Y.; WANG, Z.; LI, Z.; ZHENG, H.; DAI, J. Development of an Online Detection Setup for Dissolved Gas in Transformer Insulating Oil. **Appl. Sci.**, v. 11, n. 24, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app112412149>. Acesso em: 4 nov. 2023.

COSTA FRAGA, C. T. *et al.* Challenges and solutions to develop brazilian pre-salt deepwater fields. *In: 21st World Petroleum Congress*. World Petroleum Congress, 2014.

COSTA FRAGA, C. T., *et al.* Brazilian Pre-salt: An Impressive journey from Plans and Challenges to Concrete Results. **Offshore Technology Conference - OTC**, 2015.

CREDIBLE CARBON. **Carbon capture**: a lower energy option for clean coal power generation. Disponível em: <https://www.crediblecarbon.com/news-and-info/news/cryogenic-carbon-capture-a-lower-energy-option-for-clean-coal-power-generation>. Acesso em: 1 dez. 2022.

DAI, B. *et al.* Hydrogen Sulfide Gas Detection via Multivariate Optical Computing. **Sensors**, n. 18, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s18072006>. Acesso em: 1 dez. 2022.

DONG, C.; O'KEEFE, M.; ELSHAHAWI, H.; HASHEM, M.; WILLIAMS, S.; STENSLAND, D.; HEGEMAN, P.; VASQUES, R.; TERABAYASHI, T.; MULLINS, O.; DONZIER, E. New Downhole Fluid Analyser Tool for Improved Reservoir Characterization. **Journal Paper**, 29 dec., 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/108566-PA>. Acesso em: 1 dez. 2022.

DUAN, Z.; SUN, R. An Improved Model Calculating CO<sub>2</sub> Solubility in Pure Water and Aqueous NaCl Solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. **Chem. Geol.**, n. 193, p. 257-271, 2003.

ENGELBRECHT, R. A compact NIR fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO<sub>2</sub>: analysis of observed 2f wavelength modulation spectroscopy line shapes. **Spectrochimica Acta**, Part A 60, p. 3291–3298, 2004.

ERIKSEN, K. O. *et al.* Field Tests of a New Optical Sensor Based on Integrated Computational Elements for Downhole Fluid Analysis. *In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in New Orleans*, Louisiana, USA, 30 September–2 October 2013.

FERREIRA, A. S. V. M. **Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões para Sistemas Sintéticos e Amostras de Petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de PósGraduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

FUSSELL D. D. *et al.* An iterative sequence for phase-equilibria calculations incorporating the Redlich-Kwong equation of state. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 18, p. 173, 1978.

GAFFNEY, C. Review and Evaluation of Ten Selected Discoveries and Prospects in the Pre-Salt Play of the Deepwater Santos Basin, Brazil. **Technical Report to the Brazilian National Petroleum Agency (ANP)**, 2010.

GALLO, W. L. R.; GALLEGO, A. G.; ACEVEDO, V. L.; DIAS, R.; ORTIZ, H. Y.; VALENTE, B. A. Exergy analysis of the compression systems and its prime movers for a FPSO unit. **J. Nat. Gas. Sci. Eng.**, n. 44, p. 287-298, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.04.023>. Acesso em: 6 jun 2023.

GUILHAUMOU, N. *et al.* Synchrotron infrared Microspectrometry applied to petrography in micron scale range. **The Internet Journal of Vibrational Spectroscopy**, v. 3, edition 1, 1999.

HAMID, M. K. A. **HYSYS: An Introduction to Chemical Engineering Simulation**. Universiti Teknologi Malaysia, 2007.

HAYDARY, J. **Chemical Process Design and Simulation**. Wiley & Sons, Inc, 2019.

HOLLANDER F.; PINGUET B. G.; ZHANG, J. J.; BASTOS, V.; DELVAUX, E. An Innovative Multiphase Sampling Solution at Well Site to Improve Multiphase Flow Measurements and Phase Behavior Characterization, IPTC – 11573. *In: International Petroleum Technology Conference held in Dubai*, 4-6 December 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.2523/IPTC-11573-MS>. Acesso em: 4 out. 2023.

JANGALE, V. **Real-time characterization of natural gas and opportunity fuels by NIR absorption spectroscopy**. Dissertation (Doctor of Philosophy) – Graduate

Faculty North Carolina State University, North Carolina, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11453.67045>. Acesso em: 18 set. 2023.

JARNE, C.; AVILA, S.; BLANCO, S. T.; RAUZY, E.; OTÍN, S.; VELASCO, I. Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 5. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and with Water and Methanol: Measurement and Correlation. **Ind. Eng. Chem. Process Res.**, v. 43, p. 209, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie030121j>. Acesso em: 7 abr. 2023.

JIANG, J. *et al.* Multi-Gas Detection in Power Transformer Oil Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectrum. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v. 26, feb. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2018.007535>. Acesso em: 7 abr. 2023.

JONES, C. *et al.* **Laboratory Quality Optical Analysis in Harsh Environments.** SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition held in Kuwait City, Kuwait. 2012.

JONES, C. *et al.* A small-volume PVTX system for broadband spectroscopic calibration of downhole optical sensors. **Review of Scientific Instruments** n. 88, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4985545>. Acesso em: 7 abr. 2023.

JONES, C. *et al.* A New Multivariate Optical Computing Microelement and Miniature Sensor for Spectroscopic Chemical Sensing in Harsh Environments: Design, Fabrication, and Testing. **Sensors**, v.19, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.10.3390/s19030701>. Acesso em: 7 abr. 2023.

KAREN, S. P. *et al.* Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 24, p. 948, 1985.

KREJBJERG, K. *et al.* Controlling VLLE Equilibrium with a Cubic EoS in Heavy Oil Modeling. **Canadian International Petroleum Conference**, 2006.

KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L.; FOLAS, G. K.; DERAWI, S.; SOLMS, N. V.; STENBY, E. H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 45, p. 4855-4868, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie051305v>. Acesso em: 7 abr. 2023.

LACKNER, M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries - A review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 23, n. 2, 2007.

LI, Z.; FIROOZABADI, A. Compounds and Cubic-Plus-Association Equation of State for Water-Containing Mixtures: Is “Cross Association” Necessary? **AIChE Journal**, v. 55, n. 7, p. 1803-1833, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.03.020>. Acesso em: 7 abr. 2023.

LUCAS, M. A. *et al.* Use of real crude oil fractions to describe the high pressure phase behavior of crude oil in carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, p. 140, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.08.004>. Acesso em: 8 out. 2023.

MELO, D. C. **Processamento Offshore de Gás Natural Rico em CO<sub>2</sub> no Pré-sal: Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental**. Tese (Doutorado) – Programa de engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

MOORTGAT J. *et al.* Reservoir Simulation with the Cubic Plus Association Equation of State for Water, CO<sub>2</sub>, Hydrocarbons, and Tracers. **Advances in Water Resources**, v. 114, p.29-44, april, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0309170817309399#preview-section-abstract>. Acesso em: 9 set. 2023.

NASRIFAR, K.; BOLLAND, O. Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 561, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0498465>. Acesso em: 9 set. 2023.

OLIVEIRA, M. F. D. **Análise da Aplicação de um Sistema de Bombeamento Multifásico Submarino na Produção de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pósgraduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico, PUC, 2003.

ORR Jr., F. M. *et al.* Phase behavior of CO<sub>2</sub> and crude oil in low-temperature reservoirs. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 21, august, 1981.

PAGANO, D. **Medidor das frações de água-óleo-gás baseado em Tomometria Elétrica Capacitiva para escoamentos multifásicos na indústria de Petróleo 4.0**. Disponível em: <https://prhautomacao.ufsc.br/medidor-das-fracoes-de-agua-oleo-gas-baseado-em-tomometria-eletrica-capacitiva-para-escoamentos-multifasicos-na-industria-de-petroleo-4-0/>. Acesso em: 9 set. 2023.

PASQUALETTE M. A. *et al.* Parametric Study of the Influence of GOR and CO<sub>2</sub> Content on the Simulation of a Pre-Salt Field Configuration. **Offshore Technnology Conference Brasil**, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.4043/28093-MS>. Acesso em: 9 set. 2023.

PASQUALETTE, M. A. *et al.* **A Numerical Assessment of Carbon-Dioxide-Rich Two-Phase Flows with Dense Phases in Offshore Production Pipelines**. **SPE Journal**, v. 25, april, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/199876-PA>. Acesso em: 9 set. 2023.

PASSARELLI, F. M. **Processo e sistema para remoção de dióxido de carbono em fase densa de correntes de petróleo e gás natural**. 2017. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/BR102014002291B1/pt>. Acesso em: 9 set. 2023.

PATENTE BR 112020008917-6 A2 **Módulo de Amostragem para Medidor de Fluxo Multifásico**. 2020.

PATYK, Rodolfo Luiz. **Métodos ópticos para caracterização de petróleo e dióxido de carbono**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica e Informática Industrial) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L. **Phase behavior of petroleum reservoir fluids**. CRC/Taylor & Francis, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781420018257>. Acesso em: 9 set. 2023.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/i160057a011>. Acesso em: 6 jul. 2023.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B.: **The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs**. Tulsa, OK: Gas Processors Association, 1978.

PINGUET, B.; VETHE, E.; SMITH, M.; SMITH, G., SBORDONE, A.; NIGHSWANDER, J. Reducing Uncertainty from PVT by Representative Sampling Subsea. **Offshore Technology Conference Houston**, Texas, USA, 30 april-3 may, 2012.

PINGUET, B; KUCZINSKY, K. **Fluid Properties on the Main Path of Establishing Accurate Flowrates Measurement with Multiphase Flowmeters**. **Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference**, Abu Dhabi, UAE, november 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/203368-MS>. Acesso em: 6 jul. 2023.

PINTO, P.; AZEVEDO, L.; RIBEIRO, M.; GOMES, J. Compositional Simulation for Time-Lapse Seismic Modelling on a Synthetic Reservoir with a High Content of CO<sub>2</sub>. *In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference*. Abu Dhabi, UAE, november, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/183212-MS>. Acesso em: 6 jul. 2023.

PRÉ-SAL PETRÓLEO. **Características**. Disponível em: <https://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/o-pre-sal/caracteristicas>. Acesso em: 20 jul. 2020.

PIRONON, J. *et al.* FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkanes and carbon dioxide quantitative analysis. **Geofluids** v. 1, p. 2-10, 2001.

PIZARRO, J. O. S.; BRANCO, C. C. M. Challenges in Implementing an EOR Project in the Pre-Salt Province in Deep Offshore Brazil. *In: SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman, 16-18, april, 2012.

QIAN, J. W. *et al.* Prediction of the phase behavior of alkene-containing binary systems with the PPR78 model. **Fluid phase equilibria**, v. 354, p. 212, 2013.

QIN, J.; ROSENBAUER, R. J.; DUAN, Z. Experimental Measurement of Vapor-Liquid Equilibria of the H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> Ternary System. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 1246-1249, 2008.

ROCHA, I. C. C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Modelos e Representativos de Petróleo com CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Industrial) – Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Salvador, 2014.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

SALAHSHOOR, S.; FAHES, M. Experimental determination of the dew point pressure for bulk and confined gas mixtures using an isochoric apparatus. **Fluid Phase Equilibria**, v. 508, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112439>. Acesso em: 6 maio 2023.

SANTOS, M. G.; CORREIA, L. M. S.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. **Energy Convers. Manag.**, v. 149, p. 760-773, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.005>. Acesso em: 6 maio 2023.

SCHIFF, H., MACKAY, G., BECHARA, J. The use of tunable diode laser absorption spectroscopy for atmospheric measurements. **Res. Chem. Intermed**, v. 20, n. 3/4/5, p. 525-556, 1994.

SHOHAM, O. Mechanistic Modeling of Gas-Liquid Two-Phase Flow in Pipes. **SPE**, 2006.

SILVA, M. *et al.* Multiphase Flow Instrumentation and Measurement Research in Brazil. **IEEE Instrumentation & Measurement Magazine**, abril, 2017.

SIMONCELLI, A. P. P. *et al.* Phase behavior of systems with high CO<sub>2</sub> content: Experiments and thermodynamic modelling. **Fluid Phase Equilibria – FLUID**, march, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112574>. Acesso em: 5 fev. 2023.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 6, p. 1197-203, 1972. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4). Acesso em: 7 ago. 2023.

SOUZA, A. F. F. *et al.* CO<sub>2</sub> Subsea Separation: Concept & Control Strategies. **International Federation of Automatic Control (IFAC)**, p. 790-795, 2019.

SOUZA, A. C. *et al.* Systematic review of phase behavior in petroleum and gas streams with high CO<sub>2</sub> content. **VI International Symposium On Innovation And Technology (Siintec)**, 2020.

SOUZA, A. C.; YOSHII, B. K.; CALIXTO, E. E. S.; PLECH, F. C.; PESSOA, F. L. P.; SANTOS, G. J. S.; CHAVES, I. C. A.; ANJOS, J. P.; TUTU, R. C.; SILVA, V. L.; PONTE, V. S. **Projeto Informacional Sensor CO<sub>2</sub>**. 2021. (Relatório de pesquisa).

STEFANI, S. *et al.* CO<sub>2</sub> absorption coefficients at high pressure and high temperature: measurements and model. **European Planetary Science Congress**, v. 7, 2012

STUDOCU. **Vibrations of Carbon Dioxide and Carbon Disulfide**. Disponível em: <https://www.studocu.com/en-au/document/university-of-melbourne/chemistry-1/vibrationsofcarbondioxideandcarbendisulfide/8396236>. Acesso em: 4 ago. 2023.

TANG L. *et al.* Phase Behavior Analysis of CO<sub>2</sub> and Formation Oil System. **Hindawi Geofluids**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2021/9985067>. Acesso em: 4 ago. 2023

THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

THOMPSON, C. *et al.* Automated high-pressure titration system with in situ infrared spectroscopic detection. **Review of scientific instruments**, v. 85, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4870411>. Acesso em: 3 ago. 2023.

TSIVINTZELIS, I. *et al.* Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO<sub>2</sub>. **Fluid Phase Equilibria**, v. 306, p. 38-56, 2011.

VETTER, O. J.; KANDARPA, V.; CAMPBELL, D. A.; WALKER, M. J. "**Non-Condensables in Geothermal Fields**". SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Houston, Texas, 1979.

WEBSTER, L. A.; KIDNAY, A. J. Vapor-Liquid Equilibria for the Methane-Propane-Carbon Dioxide Systems at 230 K and 270 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 46, p. 759-764, 2001.

WU, J.; PRAUSNITZ, J. M. Phase Equilibria for Systems Containing Hydrocarbons, Water, and Salt: An Extended Peng-Robinson Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 1634-1643, 1998.

XIN F.; Li, J.; GUO, J.; YANG, D.; WANG, Y.; TANG, Q.; LIU, Z. Measurement of Atmospheric CO<sub>2</sub> Column Concentrations. **Sensors**, v. 21, n. 5, p. 1722, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s21051722>. Acesso em: 19 jan. 2023.

YANES, R. J. F.; DE SANT'ANA, H. B.; FEITOSA, F. X.; PUJOL, M.; COLLELL, J.; PAULY, J.; FLEMING, F. P.; MONTEL, F.; DARIDON, J. L. Study of liquid-liquid and liquid-liquid-vapor equilibria for crude oil mixtures with carbon dioxide and methane using short-wave infrared imaging: experimental and thermodynamic modeling. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 11, p. 14109-14123, 2020.

ZAMBRANO J. *et al.* Volumetric behaviour of (carbon dioxide + hydrocarbon) mixtures at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, p. 103-109, 2016.

ZHENG, R., FAN, Z.; LI, X.; NEGAHBAN, S. Phase behavior of high-pressure CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> hydrates in NaCl solutions. **Fuel**, v. 280, november, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118549>. Acesso em: 6 set. 2023.

ZUO, J. Y.; ZHANG, D.; DUBOST, F.; DONG, C.; MULLINS, O. C.; O'KEEFE, M.; BETANCOURT, S. EOS-Based Downhole Fluid Characterization. **SPE-114702 In Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition**, Perth, Australia, october, 20-

22, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/114702-MS>. Acesso em: 5 mar. 2023.

## APÊNDICE A – TABELAS DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS UTILIZADAS PELO ASPEN HYSYS®

A Tabela A1 apresenta os pacotes de propriedades Aspen HYSYS® empregados nas simulações para cada EoS enquanto as Tabelas A2 e A3 apresentam os parâmetros de interação física e binária usados nas simulações da equação de estado Peng Robinson, respectivamente.

Tabela A1. Pacotes de propriedades termodinâmicas de simulação Aspen HYSYS® para as equações de estado selecionadas.

Equation of State	Peng Robinson (PR)	Soave Redlich Kwong (SRK)	Cubic Plus Association (CPA)
Enthalpy	Property Package EOS	Property Package EOS	Default
Density	Costald	Costald	Use EOS Density
Indexed Viscosity	HYSYS Viscosity Cubic EOS Analytical	HYSYS Viscosity Cubic EOS Analytical	HYSYS Viscosity
EOS Solution Methods	Method	Method	Default
Phase Identification	Default	Default	Default
Surface Tension Method	HYSYS Method	HYSYS Method	HYSYS Method
Thermal Conductivity	API 12A3.2-1 Method	API 12A3.2-1 Method	API 12A3.2-1 Method

Tabela A2. Parâmetros selecionados nas simulações realizadas através do Aspen HYSYS® utilizando a equação de estado de Peng Robinson.

Componente	Acentricidade ( $\omega$ )	$P_c$ (kpa)	$T_c$ ( C )	MW	Volume molar ( $v - m^3/kgmol$ )
CO2	0,23894	7.370,000	30,950	44,010	0,0440
H2O	0,34400	22.120,000	374,149	18,015	0,0179
N2	0,04000	3.394,370	146,956	28,013	0,0520
C1	0,01150	4.640,680	-82,451	16,043	0,0520
C2	0,09860	4.883,850	32,278	30,070	0,0670
C3	0,15240	4.256,660	96,748	44,097	0,0840
i-C4	0,18479	3.647,620	134,946	58,124	0,1055
n-C4	0,20100	3.796,620	152,049	58,124	0,1014
I-C5	0,22224	3.333,590	187,248	72,151	0,1174
n-C5	0,25389	3.375,120	196,450	72,151	0,1161
C6	0,30070	3.031,620	234,748	86,178	0,1316
C7	0,34979	2.736,780	267,008	100,205	0,1475
C8	0,40180	2.496,620	295,448	114,232	0,1635
C9	0,44549	2.300,070	321,448	128,259	0,1796
C10	0,48848	2.107,550	344,448	142,285	0,1960
C11	0,53500	1.964,930	365,149	156,313	0,2122
C12	0,56199	1.829,920	385,149	170,339	0,2286
C13	0,62300	1.723,530	402,649	184,367	0,2449
C14	0,67900	1.620,180	420,850	198,380	0,2613
C15	0,70599	1.516,810	433,850	212,410	0,2778
C16	0,76498	1.420,560	443,850	226,429	0,2941
C17	0,76999	1.316,900	460,220	240,457	0,3104
C18	0,80000	1.213,470	472,110	254,479	0,3265
C19	0,82700	1.116,950	482,779	268,510	0,3428
C20	0,90688	1.160,000	494,850	282,540	0,3585
C29	1,26531	826,000	564,850	408,769	0,5132

Tabela A3 Parâmetros de Interação Binária (BIPs) selecionados pelo Aspen HYSYS® nas simulações com Peng Robinson.

	CO2	H2O	N2	C1	C2	C3	i-C4	n-C4	i-C5	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8
<b>CO2</b>	-	0,044500	0,019997	0,100000	0,129800	0,135000	0,129800	0,129800	0,125000	0,125000	0,125000	0,119900	0,115000
<b>H2O</b>	0,044500	-	0,315600	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,480000	0,500000	0,500000	0,500000
<b>N2</b>	0,019997	0,315600	-	0,035999	0,050000	0,079998	0,094999	0,090000	0,094999	0,100000	0,149000	0,143900	0,100000
<b>C1</b>	0,100000	0,500000	0,035999	-	0,002241	0,006829	0,013113	0,012305	0,017627	0,017925	0,023474	0,028864	0,034159
<b>C2</b>	0,129800	0,500000	0,050000	0,002241	-	0,001258	0,004573	0,004096	0,007413	0,007609	0,011414	0,015324	0,019319
<b>C3</b>	0,135000	0,500000	0,079998	0,006829	0,001258	-	0,001041	0,000819	0,002583	0,002701	0,005142	0,007887	0,010850
<b>i-C4</b>	0,129800	0,500000	0,094999	0,013113	0,004573	0,001041	-	0,000013	0,000346	0,000390	0,001565	0,003221	0,005214
<b>n-C4</b>	0,129800	0,500000	0,090000	0,012305	0,004096	0,000819	0,000013	-	0,000495	0,000547	0,001866	0,003646	0,005750
<b>i-C5</b>	0,125000	0,500000	0,094999	0,017627	0,007413	0,002583	0,000346	0,000495	-	0,000001	0,000440	0,001459	0,002883
<b>n-C5</b>	0,125000	0,480000	0,100000	0,017925	0,007609	0,002701	0,000390	0,000547	0,000001	-	0,000393	0,001373	0,002762
<b>n-C6</b>	0,125000	0,500000	0,149000	0,023474	0,011414	0,005142	0,001565	0,001866	0,000440	0,000393	-	0,000297	0,001073
<b>n-C7</b>	0,119900	0,500000	0,143900	0,028864	0,015324	0,007887	0,003221	0,003646	0,001459	0,001373	0,000297	-	0,000241
<b>n-C8</b>	0,115000	0,500000	0,100000	0,034159	0,019319	0,010850	0,005214	0,005750	0,002883	0,002762	0,001073	0,000241	-
<b>n-C9</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,038926	0,023017	0,013697	0,007255	0,007883	0,004449	0,004299	0,002098	0,000818	0,000171
<b>n-C10</b>	0,118100	0,500000	0,131600	0,043609	0,026730	0,016630	0,009448	0,010161	0,006205	0,006028	0,003354	0,001659	0,000636
<b>n-C11</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,047986	0,030260	0,019476	0,011644	0,012431	0,008014	0,007813	0,004721	0,002657	0,001299
<b>n-C12</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,051799	0,033376	0,022029	0,013656	0,014506	0,009706	0,009485	0,006044	0,003673	0,002036
<b>n-C13</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,056393	0,037178	0,025185	0,016193	0,017114	0,011874	0,011629	0,007787	0,005060	0,003100
<b>n-C14</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,059667	0,039915	0,027483	0,018068	0,019038	0,013496	0,013236	0,009118	0,006148	0,003965
<b>n-C15</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,062820	0,042571	0,029731	0,019923	0,020938	0,015115	0,014840	0,010464	0,007266	0,004875
<b>n-C16</b>	0,078699	0,500000	0,100000	0,066456	0,045657	0,032364	0,022116	0,023183	0,017045	0,016755	0,012091	0,008637	0,006013
<b>n-C17</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,070276	0,048923	0,035173	0,024481	0,025598	0,019143	0,018835	0,013879	0,010165	0,007303
<b>n-C18</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,073842	0,051994	0,037832	0,026739	0,027903	0,021160	0,020838	0,015616	0,011667	0,008589
<b>n-C19</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,077045	0,054768	0,040250	0,028808	0,030013	0,023018	0,022683	0,017230	0,013075	0,009807
<b>n-C20</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,080132	0,057456	0,042604	0,030836	0,032078	0,024848	0,024500	0,018830	0,014481	0,011035
<b>n-C29</b>	0,101000	0,500000	0,100000	0,101601	0,076474	0,059550	0,045734	0,047215	0,038501	0,038075	0,031026	0,025441	0,020856

	n-C9	n-C10	n-C11	n-C12	n-C13	n-C14	n-C15	n-C16	n-C17	n-C18	n-C19	n-C20	n-C29
<b>CO2</b>	0,101000	0,118100	0,101000	0,101000	0,101000	0,101000	0,101000	0,078699	0,101000	0,101000	0,101000	0,101000	0,100000
<b>H2O</b>	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,500000	0,101601
<b>N2</b>	0,100000	0,131600	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,100000	0,076474
<b>C1</b>	0,038926	0,043609	0,047986	0,051799	0,056393	0,059667	0,062820	0,066456	0,070276	0,073842	0,077045	0,080132	0,059550
<b>C2</b>	0,023017	0,026730	0,030260	0,033376	0,037178	0,039915	0,042571	0,045657	0,048923	0,051994	0,054768	0,057456	0,045734
<b>C3</b>	0,013697	0,016630	0,019476	0,022029	0,025185	0,027483	0,029731	0,032364	0,035173	0,037832	0,040250	0,042604	0,047215
<b>i-C4</b>	0,007255	0,009448	0,011644	0,013656	0,016193	0,018068	0,019923	0,022116	0,024481	0,026739	0,028808	0,030836	0,038501
<b>n-C4</b>	0,007883	0,010161	0,012431	0,014506	0,017114	0,019038	0,020938	0,023183	0,025598	0,027903	0,030013	0,032078	0,038075
<b>i-C5</b>	0,004449	0,006205	0,008014	0,009706	0,011874	0,013496	0,015115	0,017045	0,019143	0,021160	0,023018	0,024848	0,031026
<b>n-C5</b>	0,004299	0,006028	0,007813	0,009485	0,011629	0,013236	0,014840	0,016755	0,018835	0,020838	0,022683	0,024500	0,025441
<b>n-C6</b>	0,002098	0,003354	0,004721	0,006044	0,007787	0,009118	0,010464	0,012091	0,013879	0,015616	0,017230	0,018830	0,020856
<b>n-C7</b>	0,000818	0,001659	0,002657	0,003673	0,005060	0,006148	0,007266	0,008637	0,010165	0,011667	0,013075	0,014481	0,017334
<b>n-C8</b>	0,000171	0,000636	0,001299	0,002036	0,003100	0,003965	0,004875	0,006013	0,007303	0,008589	0,009807	0,011035	0,014339
<b>n-C9</b>	-	0,000148	0,000529	0,001029	0,001819	0,002495	0,003229	0,004168	0,005255	0,006357	0,007414	0,008490	0,011898
<b>n-C10</b>	0,000148	-	0,000118	0,000398	0,000931	0,001431	0,001999	0,002752	0,003649	0,004578	0,005483	0,006416	0,010021
<b>n-C11</b>	0,000529	0,000118	-	0,000083	0,000387	0,000729	0,001148	0,001734	0,002460	0,003234	0,004003	0,004807	0,008034
<b>n-C12</b>	0,001029	0,000398	0,000083	-	0,000112	0,000321	0,000615	0,001060	0,001642	0,002285	0,002939	0,003634	0,006786
<b>n-C13</b>	0,001819	0,000931	0,000387	0,000112	-	0,000054	0,000202	0,000483	0,000897	0,001386	0,001905	0,002473	0,005706
<b>n-C14</b>	0,002495	0,001431	0,000729	0,000321	0,000054	-	0,000048	0,000215	0,000513	0,000895	0,001321	0,001800	0,004599
<b>n-C15</b>	0,003229	0,001999	0,001148	0,000615	0,000202	0,000048	-	0,000060	0,000248	0,000531	0,000868	0,001264	0,003586
<b>n-C16</b>	0,004168	0,002752	0,001734	0,001060	0,000483	0,000215	0,000060	-	0,000064	0,000233	0,000471	0,000772	0,002769
<b>n-C17</b>	0,005255	0,003649	0,002460	0,001642	0,000897	0,000513	0,000248	0,000064	-	0,000053	0,000188	0,000393	0,002135
<b>n-C18</b>	0,006357	0,004578	0,003234	0,002285	0,001386	0,000895	0,000531	0,000233	0,000053	-	0,000041	0,000157	0,001610
<b>n-C19</b>	0,007414	0,005483	0,004003	0,002939	0,001905	0,001321	0,000868	0,000471	0,000188	0,000041	-	0,000037	0,100000
<b>n-C20</b>	0,008490	0,006416	0,004807	0,003634	0,002473	0,001800	0,001264	0,000772	0,000393	0,000157	0,000037	-	0,101601
<b>n-C29</b>	0,017334	0,014339	0,011898	0,010021	0,008034	0,006786	0,005706	0,004599	0,003586	0,002769	0,002135	0,001610	-

## APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS

### Artigos publicados:

#### ARTIGOS TÉCNICOS PUBLICADOS:

SOUZA, A. C., SILVA CALIXTO, E. E., PESSOA, F. L. P., SILVA, V. L., & PEREIRA, L. O. V., **Modelling a CO<sub>2</sub> meter for a petroleum multiphase mixture at subsea conditions**. Flow Measurement and Instrumentation, 102489, October 2023. [10.1016/j.flowmeasinst.2023.102489](https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2023.102489)

SOUZA, A. C., SILVA CALIXTO, E. E., PESSOA, F. L. P., SILVA, V. L., **Systematic review of phase behavior in petroleum and gas streams with high CO<sub>2</sub> content**. VI International Symposium On Innovation and Technology (Siintec), 2020.

#### Pedidos de patente:

SOUZA, A. C., SILVA CALIXTO, E. E., PESSOA, F. L. P., SILVA, V. L., & PEREIRA, L. O. V., **Sistema amostrador e método para medição do teor de CO<sub>2</sub> numa corrente multifásica**, Processo *INPI BR 10 2022 007600 6*.

Alcemir Costa de Souza; Valéria Loureiro da Silva; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa; Ewerton Emmanuel da Silva Calixto; Luiz Octavio Vieira Pereira. **Sistema automático para verificação do teor de CO<sub>2</sub> em fluxo multifásico**, Processo *INPI BR 10 2022 024006 0*.

Ambos CIMATEC-PETROBRAS.