



SEPARAÇÃO SUBMARINA ÓLEO/CO<sub>2</sub>: CONCEPÇÃO TECNOLÓGICA,  
MODELAGEM E CONTROLE AVANÇADO

André Felipe Ferreira de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi  
Maurício Bezerra de Souza Jr.

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2018

SEPARAÇÃO SUBMARINA ÓLEO/CO<sub>2</sub>: CONCEPÇÃO TECNOLÓGICA,  
MODELAGEM E CONTROLE AVANÇADO

André Felipe Ferreira de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, Ph.D.

---

Prof. Maurício Bezerra de Souza, Ph.D.

---

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, Ph.D.

---

Eng. Mario Cesar Mello Massa de Campos, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
DEZEMBRO DE 2018

Souza, André Felipe Ferreira de  
Separação Submarina Óleo/CO<sub>2</sub>: Concepção  
Tecnológica, Modelagem e Controle Avançado/André  
Felipe Ferreira de Souza. – Rio de Janeiro:  
UFRJ/COPPE, 2018.

XXV, 221 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Maurício Bezerra de Souza Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de  
Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 193 – 204.

1. Phase Equilibrium. 2. Carbon Dioxide. 3. Model  
Predictive Control. 4. Subsea Separation. 5. Pre-Salt.  
6. Phenomenological Modelling. I. Secchi, Argimiro  
Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Só existem dois dias no ano que  
nada pode ser feito. Um se  
chama ontem e o outro se chama  
amanhã. Hoje é o dia certo para  
amar, acreditar, fazer e  
principalmente viver.*

***Dalai Lama***

# Agradecimentos

Agradeço inicialmente aos meus orientadores Argimiro e Maurício pela oportunidade concedida e pela orientação. Agradeço pelo conhecimento compartilhado, pelos desafios propostos, pela plena disponibilidade, pelo zelo e pela humildade de cada um. Sempre foram o moto contínuo do empenho e da dedicação, tendo se tornado uma fonte de motivação e segurança durante esse período. Gostaria de agradecer também aos membros da banca, Eng. Mario Campos e Prof. Eduardo que aceitaram o relevante papel de avaliar este trabalho.

Agradeço a Petrobras por me conceder a oportunidade de desenvolver esta dissertação. Agradeço por valorizar a ciência e o desenvolvimento tecnológico, por investir e reconhecer a relevância do aprimoramento acadêmico de seus colaboradores. Em especial agradeço aos Engs. Guilherme Klingelfus e Marcelo Gliosci pela sensibilidade e por terem apostado nesse projeto. Agradeço aos colegas de trabalho Henrique, Flávia, Neide e Teixeira pelo incentivo e pela paciência em assumir alguns compromissos durante os momentos que estive ausente.

Gostaria de agradecer também a paciência, colaboração, carinho e prestígio ofertados pela minha família. Ao meu pai Cláudio e a minha mãe Rejane, que sempre vislumbraram que o melhor caminho para a dignidade humana reside no amor e na busca contínua pelo conhecimento e pelo aprimoramento intelectual. Em especial agradeço ao meu filho Lucas, que, apesar de tão pequenino, apresentou maturidade e foi capaz de compreender a relevância deste trabalho para seu pai, se colocando como minha maior fonte de motivação para continuar seguindo em frente. Foram “algumas” noites em claro, “alguns” finais de semana dedicados apenas à dissertação e momentos de ausência, mas sempre buscando conciliar o trabalho na Petrobras, a família e este projeto. Lucas, espero que este pequeno agradecimento sirva de inspiração para os seus projetos e jornadas ao longo da sua vida.

Por fim agradeço a oportunidade de poder fazer parte deste seleto grupo de visionários e desbravadores pesquisadores da UFRJ. Apesar das grandes dificuldades de se fazer ciência no Brasil, estas personalidades se destacam por sua dedicação e paixão. Meu muito obrigado!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SEPARAÇÃO SUBMARINA ÓLEO/CO<sub>2</sub>: CONCEPÇÃO TECNOLÓGICA,  
MODELAGEM E CONTROLE AVANÇADO

André Felipe Ferreira de Souza

Dezembro/2018

Orientadores: Argimiro Resende Secchi  
Maurício Bezerra de Souza Jr.

Programa: Engenharia Química

A descoberta de reservas de petróleo em águas profundas e ultra-profundas tem imposto inúmeros desafios para o pleno desenvolvimento da produção. Em especial, a grande quantidade de CO<sub>2</sub> encontrada em alguns campos do Pré-Sal tem levado ao desenvolvimentos de processos cada vez mais complexos e com custo, por vezes, proibitivo. A separação submarina de CO<sub>2</sub> é vista como uma alternativa ao processo convencional. Misturas de hidrocarbonetos contendo alto teor de CO<sub>2</sub> possuem equilíbrio de fases complexo apresentando ELV (líquido-vapor), ELL (líquido-líquido) e ELLV (líquido-líquido-vapor). A coexistência de pelo menos duas fases em equilíbrio, uma oleosa e uma outra rica em CO<sub>2</sub>, é esperada em condições típicas de reservatório, o que permite o emprego de separadores gravitacionais submarinos para remover e reinjetar a fase rica em CO<sub>2</sub> no próprio reservatório. Neste trabalho foi proposto um processo de separação submarina de CO<sub>2</sub>, levando-se em conta o complexo equilíbrio de fases existente em misturas de hidrocarbonetos com CO<sub>2</sub> na presença de água. O processo foi projetado para processar  $150 \times 10^3$  bpd de um fluido de reservatório contendo 75% mol de CO<sub>2</sub> a 150 bar e 40°C. Um sistema de equações algébrico-diferenciais foi desenvolvido para modelar o processo e avaliar a sua dinâmica através de simulações. O controle do processo também foi avaliado a partir de duas abordagens distintas, o controle preditivo baseado em modelo (MPC) e o controle PID multimalhas clássico.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CO<sub>2</sub> SUBSEA SEPARATION: TECHNOLOGICAL CONCEPT, MODELING  
AND ADVANCED CONTROL

André Felipe Ferreira de Souza

December/2018

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Maurício Bezerra de Souza Jr.

Department: Chemical Engineering

Discoveries of oil reservoirs in deep and ultra-deepwater have imposed several new challenges for the production development. In special the high amount of CO<sub>2</sub> found in the Brazilian area known as Pre-Salt has led to a cost-energetically process for CO<sub>2</sub> removal and its proper destination. Subsea CO<sub>2</sub> separation is seen as an alternative to the conventional process. Hydrocarbons mixtures with high CO<sub>2</sub> amounts present complex phase behavior showing VLE, LLE and LLVE. The coexistence of at least two liquid phases in equilibrium namely, an oil phase and a CO<sub>2</sub> rich phase, may occur in typical reservoirs conditions and allows the employment of subsea gravity separators to separate and and reinject CO<sub>2</sub> rich phase in the reservoir. In this study a feasible CO<sub>2</sub> subsea separation process was proposed taking into account the complex phase behavior of hydrocarbon mixtures with CO<sub>2</sub> and water eventually. The process was designed to deal with a  $150 \times 10^3$  bpd reservoir fluid flow at 150 bar and 40°C. A differential algebraic system was developed to evaluate the process dynamic through simulations. Process control was also evaluated from two distincts approaches, Model Predictive Control (MPC) and classical PID multi-loop.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xxiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Indústria <i>offshore</i> . . . . .	3
1.2 Cenário Brasileiro . . . . .	5
1.3 Desafios do Pré-Sal . . . . .	8
1.4 Processo de Separação Submarina de CO <sub>2</sub> . . . . .	11
1.5 Objetivos da Dissertação . . . . .	13
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>15</b>
2.1 Processamento Submarino . . . . .	16
2.1.1 Separação Água/Óleo . . . . .	17
2.1.2 Separação Gás/Líquido . . . . .	22
2.1.3 Separação Óleo/CO <sub>2</sub> . . . . .	31
2.2 Controle e Confiabilidade em Processos Submarinos . . . . .	35
2.3 Equilíbrio de Fases . . . . .	37
2.3.1 Óleo/CO <sub>2</sub> . . . . .	38
2.3.2 Água/Óleo/CO <sub>2</sub> . . . . .	49
2.4 Predição . . . . .	50
2.4.1 Equações de estado cúbicas . . . . .	50
2.4.2 SAFT . . . . .	56
2.4.3 CPA . . . . .	64
2.4.4 GERG . . . . .	68
<b>3 Método Proposto</b>	<b>72</b>
3.1 CO <sub>2</sub> Therm . . . . .	72



3.1.1	Propriedades Termodinâmicas . . . . .	74
3.1.2	Flash-2P . . . . .	77
3.1.3	Flash-3P . . . . .	83
3.2	Processo . . . . .	87
3.3	Sistema . . . . .	91
3.4	Modelagem Matemática . . . . .	93
3.4.1	Vaso Separador Trifásico . . . . .	93
3.4.2	Trocadores de Calor . . . . .	98
3.4.3	Válvulas . . . . .	102
3.4.4	Bomba de Injeção . . . . .	105
3.4.5	Estratégias de Controle . . . . .	107
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>110</b>
4.1	Equilíbrio Termodinâmico . . . . .	111
4.1.1	ELV e ELL . . . . .	111
4.1.2	ELLV e ELLL . . . . .	124
4.2	Dimensionamento e Simulação Estacionária . . . . .	129
4.3	Simulação Dinâmica: Malha Aberta . . . . .	138
4.4	Simulação Dinâmica: Malha Fechada . . . . .	154
4.4.1	Processo sem Integração Energética e Isotérmico . . . . .	156
4.4.2	Processo com Integração Energética e Adiabático . . . . .	167
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>185</b>
5.1	Avaliação Termodinâmica . . . . .	185
5.2	Concepção do processo e estratégias de controle . . . . .	187
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>193</b>
<b>A</b>	<b>Propriedade Termodinâmicas a partir de EOS cúbicas</b>	<b>205</b>
A.1	Relações Fundamentais . . . . .	205
A.2	Propriedades Termodinâmicas . . . . .	207
A.3	Equilíbrio Termodinâmico . . . . .	214
<b>B</b>	<b>Código Matlab</b>	<b>217</b>
B.1	Identificação de Modelos . . . . .	217
<b>C</b>	<b>Sintonia IMC</b>	<b>218</b>

# Lista de Figuras

1.1	Produção Mundial de Petróleo (MANNING, 2016b).	4
1.2	Histórico da Produção <i>offshore</i> Mundial. (MANNING, 2016a).	4
1.3	Perfil de produção <i>offshore</i> (MANNING, 2016a).	5
1.4	Evolução da produção na Bacia de Campos (PETROBRAS, 2013).	6
1.5	Polígono do Pré-sal (ANP, 2018a).	7
1.6	Produção <i>offshore</i> no Brasil (ANP, 2018b).	8
1.7	$\mu_{JT}$ para o CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> .	11
2.1	P&ID simplificado do projeto Tordis SSBI.	20
2.2	P&ID simplificado do projeto SSAO.	21
2.3	Curva típica de formação de hidrato.	24
2.4	Representação esquemática do GLCC.	25
2.5	Representação esquemática BCS/Caisson.	25
2.6	Corte vertical do VASPS enfatizando a presença do parafuso ciclônico, responsável pela geração do campo centrífugo.	28
2.7	P&ID simplificado do separador Gás/Líquido adotado no projeto Paz-flor.	31
2.8	Diagrama P–T típico para misturas de hidrocarbonetos com alto teor de CO <sub>2</sub> . Fronteira do envelope bifásico (2P) e trifásico (3P).	34
2.9	Diagrama P– $z_{CO_2}$ para mistura CO <sub>2</sub> /WT a 32,2°C (HUANG <i>et al.</i> , 1974).	39
2.10	Diagrama P– $z_{CO_2}$ para mistura CO <sub>2</sub> /WT a 34,44°C (SHELTON <i>et al.</i> , 1977).	40
2.11	Solubilidade relativa ( $K_i^{V,L2}$ ) dos HCs em função do número de carbono.	41
2.12	Diagrama P– $z_{CO_2}$ contendo apenas ELV.	42
2.13	Diagrama P– $z_{CO_2}$ contendo ELLV.	43
2.14	Diagrama P– $z_{CO_2}$ para mistura CO <sub>2</sub> /Maljamar a 32,2°C (ORR JR <i>et al.</i> , 1981).	44
2.15	Diagrama P– $z_{CO_2}$ Tipo I. Bol: Ponto de Bolha. Orv: Ponto de Orvalho.	47
2.16	Diagrama P– $z_{CO_2}$ Tipo II. Bol: Ponto de Bolha. Orv: Ponto de Orvalho.	47

2.17	Diagrama $P-z_{CO_2}$ . Óleo sintético/ $CO_2$ a $25^\circ C$ . . . . .	48
3.1	Algoritmo de Flash Bifásico . . . . .	80
3.2	Algoritmo de Flash Trifásico . . . . .	85
3.3	Diagrama $P-T$ típico de misturas de hidrocarbonetos ricas em $CO_2$ . . . . .	88
3.4	Diagrama esquemático do processo de separação submarina de $CO_2$ . . . . .	91
3.5	Configuração do vaso trifásico. . . . .	94
3.6	Configuração do trocador de calor. . . . .	99
4.1	Diagrama $P-z_{CO_2}$ para o sistema óleo/ $CO_2$ a $40^\circ C$ . Predição PR: Orvalho $L_1L_2$ ou $L_1V$ ( $\cdots$ ) e bolha $L_1V$ ( $-$ ). Experimental: Orvalho $L_1L_2$ ( $\bullet$ ), bolha $L_1L_2V$ ( $\circ$ ) e bolha $L_1V$ ( $\blacksquare$ ). . . . .	112
4.2	Diagrama $P-z_{CO_2}$ para o sistema óleo/ $CO_2$ a $60^\circ C$ . Predição PR: ( $\cdots$ ) e ( $-$ ). Experimental: Bolha LV ( $\blacksquare$ ). . . . .	112
4.3	Diagrama $P-\beta_x$ para o sistema óleo/ $CO_2$ a $40^\circ C$ . . . . .	113
4.4	Fator de compressibilidade $Z$ da fase rica em $CO_2$ em função da pressão. . . . .	115
4.5	Diagramas $P-z_{CO_2}$ para o sistema óleo/ $CO_2$ a $20^\circ C$ em função da definição do tipo de raiz. . . . .	116
4.6	Fator de compressibilidade $Z$ da fase rica em $CO_2$ em função da pressão e da definição do tipo de raiz. Raiz escolhida ( $\cdots$ ) e demais raízes ( $\cdots$ ) e ( $\cdots$ ) . . . . .	117
4.7	Massa específica da fase rica em $CO_2$ . Predição PR ( $-$ ) e $CO_2$ puro NIST ( $--$ ). . . . .	119
4.8	Diagrama $P-z_{CO_2}$ para o sistema óleo/ $CO_2$ a $40^\circ C$ . Predição PR: Orvalho $L_1L_2$ ou $L_1V$ ( $\cdots$ ), bolha $L_1V$ ( $-$ ) e $k_{ij} = 0$ ( $-$ ). Experimental: Orvalho $L_1L_2$ ( $\bullet$ ), bolha $L_1L_2V$ ( $\circ$ ) e bolha $L_1V$ ( $\blacksquare$ ). . . . .	120
4.9	Diagramas $P-T$ para o sistema óleo/ $CO_2$ em função do teor global de $CO_2$ na mistura (30% a 85% mol). . . . .	122
4.10	Diagramas $P-z_{CO_2}$ correspondentes às regiões I e II da Figura 4.9. . . . .	122
4.11	Diagramas $P-z_{CO_2}$ correspondentes às regiões III e IV da Figura 4.9. . . . .	123
4.12	Influência do metano no envelope de fases $P-T$ para composição molar de $CO_2$ de 50%. . . . .	124
4.13	Influência do metano no envelope de fases $P-T$ para composição molar de $CO_2$ de 70%. . . . .	124
4.14	Diagrama $P-T$ trifásico para o sistema água/ $CO_2$ /óleo NWE na proporção molar 2:1:1. Este trabalho: ( $\blacksquare$ ) e ( $\bullet$ ). PANG e LI (2017): ( $--$ ) . . . . .	126
4.15	Diagramas $P-T$ para o sistema água/ $CO_2$ /óleo de referência. Predição do envelope bifásico para $M_1$ ( $-$ ) e envelope trifásico para $M_2$ ( $\bullet$ ). . . . .	128

4.16	Diagrama P–T trifásico para o sistema água/CO <sub>2</sub> /óleo de referência. Predição envelope trifásico para M <sub>2</sub> (●) e para M <sub>3</sub> (■) . . . . .	128
4.17	Carga Térmica <i>versus</i> Configuração do trocador de calor IE. . . . .	133
4.18	Perfil de temperatura do trocador de calor IE em contra-corrente e com $\Delta T_{\text{crit}}=5^{\circ}\text{C}$ . . . . .	133
4.19	PFD - Processo de Separação Submarina de CO <sub>2</sub> . . . . .	136
4.20	PFD - Processo de Separação Submarina de CO <sub>2</sub> com Integração Energética. . . . .	137
4.21	Dinâmica do processo à perturbação degrau na abertura das válvulas de despressurização ( $x_v$ ), de topo ( $x_{v,T}$ ) e de fundo ( $x_{v,F}$ ). Processo sem IE (–) e Processo com IE (– –). . . . .	141
4.22	Dinâmica do processo à perturbação degrau na carga térmica dos trocadores de calor. Processo sem IE (–) e processo com IE (– –). . . . .	143
4.23	Dinâmica do processo à perturbação degrau na pressão do reservatório (I). Processo sem IE (–) e processo com IE (– –) . . . . .	145
4.24	Dinâmica do processo à perturbação degrau na pressão do reservatório (II). Processo sem IE (–) e processo com IE (– –) . . . . .	146
4.25	Dinâmica do processo à perturbação degrau na composição do reser- vatório (I). Processo sem IE (–) e processo com IE (– –) . . . . .	149
4.26	Dinâmica do processo à perturbação degrau na composição do reser- vatório (II). Processo sem IE (–) e processo com IE (– –) . . . . .	150
4.27	Dinâmica do processo à perturbação na temperatura do reservatório (I). Processo sem IE (–) e processo com IE (– –) . . . . .	152
4.28	Dinâmica do processo à perturbação na temperatura do reservatório (II). Processo sem IE (–) e processo com IE (– –) . . . . .	153
4.29	P&ID - Processo de Separação Submarina de CO <sub>2</sub> sem Integração Energética e Isotérmico. . . . .	157
4.30	Sintonias avaliadas para o LC. . . . .	160
4.31	Sintonias avaliadas para o PC. . . . .	161
4.32	Sintonias avaliadas para o TC <sub>resf</sub> . . . . .	162
4.33	Sintonias avaliadas para o FC. . . . .	162
4.34	Sintonias avaliadas para o TC <sub>aqu</sub> . . . . .	162
4.35	Cenário de Perturbação (I). . . . .	164
4.36	Dinâmica do processo sem IE e isotérmico sujeito ao Cenário de Per- turbação (I). Sintonia IMC (—) e T&E (– –). . . . .	165
4.37	Atuação das variáveis manipuladas para o processo sem IE e isotérmico sujeito ao Cenário de Perturbação (I). Sintonia IMC (—) e T&E (– –). . . . .	166

4.38	P&ID Processo de Separação Submarina de CO <sub>2</sub> com Integração Energética e Adiabático. Malhas de controle PID. . . . .	168
4.39	P&ID Processo de Separação Submarina de CO <sub>2</sub> com Integração Energética e Adiabático. Malha PID para LC + Controlar Preditivo. . . . .	168
4.40	Modelos identificados para o processo com IE e adiabático. . . . .	170
4.41	Cenário de Perturbação II . . . . .	172
4.42	Dinâmica do processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (II). MPC(—), PID/IMC (— —) e set-point (— —). . . . .	173
4.43	Atuação das variáveis manipuladas para o processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (II). MPC (—) e PID/IMC (— —). . . . .	174
4.44	Cenário de Perturbação III. . . . .	175
4.45	Dinâmica do Processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (III). MPC(—), PID/IMC (— —) e set-point (— —). . . . .	176
4.46	Atuação das variáveis manipuladas para o processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (III). MPC (—) e PID/IMC (— —). . . . .	177
4.47	Cenário de Perturbação IV. . . . .	179
4.48	Dinâmica do Processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (IV). MPC(—), PID/IMC (— —) e set-point (— —). . . . .	180
4.49	Atuação das variáveis manipuladas para o processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (IV). MPC (—) e PID/IMC (— —). . . . .	181
C.1	Processo sem retro-alimentação . . . . .	218

# Lista de Tabelas

2.1	Projetos de separação submarina água/óleo . . . . .	18
2.2	Projetos de Separação Submarina Gás/Líquido . . . . .	27
2.3	Composição molar óleo WT e da fase L <sub>2</sub> . . . . .	39
2.4	Composição molar do óleo WT e das fases L <sub>2</sub> , L <sub>1</sub> e V. . . . .	41
2.5	Estudos de equilíbrio de fase Óleo/CO <sub>2</sub> . . . . .	43
3.1	Principais métodos do <i>CO<sub>2</sub>Therm</i> . . . . .	74
3.3	Características dos Cortes . . . . .	92
3.4	Caracterização do Fluido de Reservatório . . . . .	93
3.5	Parâmetros de interação $k_{ij}$ . . . . .	93
4.1	Composição óleo “morto” . . . . .	111
4.2	Caracterização óleo NWE . . . . .	125
4.3	BIPs para o sistema água/CO <sub>2</sub> /óleo NWE . . . . .	125
4.4	Misturas do sistema de referência . . . . .	127
4.5	Composição do fluido de reservatório . . . . .	130
4.6	Proporção das fases na condição de reservatório . . . . .	130
4.7	Dimensão e dados de projeto dos equipamentos. . . . .	132
4.8	Benefícios do PSS CO <sub>2</sub> . . . . .	134
4.9	Variáveis de Perturbação e Manipuladas. . . . .	138
4.10	Variáveis de estado. . . . .	139
4.11	Cenários de Perturbação da Carga Térmica. . . . .	142
4.12	Composição (mol/mol) antes e após perturbação . . . . .	148
4.13	Pareamento das malhas de controle PID. . . . .	156
4.14	<i>Range</i> das variáveis de controle. . . . .	158
4.15	Sintonia IMC - Processo sem IE e isotérmico ( $\lambda = 10s$ ) . . . . .	159
4.16	Sintonia T&E - Processo sem IE e isotérmico. . . . .	163
4.17	Desempenho de Controle no Cenário (I). . . . .	167
4.18	Sintonia IMC - Processo com IE e adiabático ( $\lambda = 10s$ ). . . . .	171
C.1	Sintonia IMC para PID ideal . . . . .	221

# Lista de Símbolos

$A$	Área, p. 99
$A_{kl}, B_{kl}$	Parâmetros da Eq. 2.13., p. 53
<i>Alimentação</i>	Vazão volumétrica a jusante da válvula de despressurização, p. 138
<i>Alimentação<sub>D</sub></i>	Vazão volumétrica a jusante da válvula de despressurização em termos de variável desvio, p. 138
$D_{sep}$	Diâmetro do vaso separador, p. 130
$E$	<i>Holdup</i> térmico, p. 94
$F$	Vazão molar, p. 94
$F_{ij}$	Parâmetro utilizado no modelo GERG, p. 69
$G^r$	Energia livre de Gibbs residual molar, p. 72
$H$	Entalpia molar, p. 75, 94
$H^r$	Entalpia residual molar, p. 74
$H^{gi}$	Entalpia no estado de gás ideal, p. 75
$H_b$	<i>Head</i> da bomba de injeção, p. 104
$K_i$	Constante de equilíbrio do componente $i$ , p. 40
$K_v, K_{v,T}, K_{v,F}$	Parâmetro das válvulas de despressurização, de topo e de fundo, respectivamente, p. 130
$K_v$	Constante característica da válvula, p. 101
$K_{ij}$	Volume disponível para a associação $ij$ ., p. 59
$L_{sep}$	Altura do vaso separador, p. 130

$M_\alpha$	Número de sítios de associação da molécula $\alpha$ , p. 58
$N_g$	Número total de grupamentos funcionais presentes na molécula de hidrocarboneto., p. 53
$N_i$	<i>Holdup</i> molar do componente $i$ , p. 94
$N_{av}$	Número de Avogrado., p. 58
$P$	Pressão, p. 49
$P_c$	Pressão crítica., p. 49
$P_i^{sat}$	Pressão de saturação do componenten $i$ , p. 80
$P_{LB,F}$	Pressão no limite de bateria da linha de fundo, p. 137
$P_{LB,T}$	Pressão no limite de bateria da linha de topo, p. 137
$P_{oy,i}$	Fator de Poyinting, p. 80
$P_{red}$	Função de redução da pressão utilizada no modelo GERG, p. 67
$P_{res}$	Pressão do reservatório, p. 137
$P_{sep}$	Pressão no interior do vaso separador, p. 138
$Q_{aqu,IE}$	Carga térmica do trocador de calor de integração energética, p. 130
$Q_{aqu}$	Carga térmica do aquecedor, p. 130
$Q_{resf}$	Carga térmica do resfriador, p. 130
$R$	Constante universal dos gases., p. 49
$S$	Entropia molar, p. 77
$T$	Temperatura, p. 49
$T_c, T_{c,i}$	Temperatura crítica., p. 49
$T_r, T_{r,i}$	Temperatura reduzida., p. 49
$T_{aqu}$	Temperatura na saída do aquecedor, p. 138
$T_{red}$	Função de redução da temperatura utilizada no modelo GERG, p. 67



$T_{resf}$	Temperatura na saída do resfriador, p. 138
$T_{res}$	Temperatura do reservatório, p. 137
$T_{sep}$	Temperatura no interior do vaso separador, p. 138
$U$	Coefficiente global de transferência de calor, p. 99
$V$	Volume molar., p. 49
$V^r$	Volume molar residual, p. 74
$V_x, V_y, V_w, V_l$	Volume ocupado pelas fases oleosa, rica em CO <sub>2</sub> , aquosa e mistura da fase oleosa e aquosa, respectivamente, p. 95
$V_{sep}$	Volume do vaso separador ocupado pela fases aquosa e oleosa, p. 138
$X_{\alpha,i}, X_{\beta,i}$	Fração molar das moléculas do componente $\alpha, \beta$ não associados ao sítio $i$ , p. 58
$X_{j,A}$	Fração molar das moléculas do componente $j$ não associados ao sítio $A$ , p. 64
$Z$	Fator de compressibilidade, p. 63
$Z^{SRK}$	Contribuição da EOS SRK para $Z$ , p. 63
$Z^{assoc}$	Contribuição para $Z$ devido às interações associativas, p. 63
$\Delta T_{ln}$	Diferença de temperatura média logarítmica, p. 99
$\Delta T_{crit}$	Intervalo de temperatura associado a condição de <i>pinch</i> no trocador de calor, p. 130
$\Delta \alpha^r$	Função de partição utilizada no modelo GERG, p. 69
$\Delta \alpha_{ij}^r$	Função de partição binária utilizada no modelo GERG, p. 69
$\Delta \rho_{sep}$	Diferença entre a massa específica da fase oleosa e da fase rica em CO <sub>2</sub> , p. 143
$\Delta_{ij}$	Termos relacionado a força de associação entre os sítios $i$ e $j$ ., p. 59
$\Gamma(T)$	Função da temperatura na expressão para o potencial químico, p. 77

$\alpha$	Energia livre de Helmholtz molar na sua forma adimensional, p. 67
$\alpha(T)$	Função de Soave que define a dependência de $a_i$ com a temperatura., p. 49
$\alpha^r$	Energia livre de Helmholtz molar residual na sua forma adimensional, p. 67
$\alpha_i^r$	Energia livre de Helmholtz molar residual relativa ao componente $i$ na sua forma adimensional, p. 69
$\alpha_{ij}^r$	Energia livre de Helmholtz molar residual relativa à interação $ij$ na sua forma adimensional, p. 69
$\alpha^{gi}$	Energia livre de Helmholtz molar do gás ideal na sua forma adimensional, p. 67
$\alpha_{ik}$	É a ocorrência do grupo funcional $k$ no componente $i$ dividido pelo número total de grupos encontrados no componente., p. 53
$\beta_{v,ij}, \beta_{T,ij}$	Parâmetros das funções de redução utilizados no modelo GERG, p. 68
$\beta, \beta^y, \beta^w$	Fração molar da fase em equilíbrio, p. 83
$\beta(T, P)$	Função adimensional utilizada nas EOS cúbicas, p. 74
$\beta_y$	Fração molar da fase rica em CO <sub>2</sub> na alimentação do vaso separador, p. 147
$\delta$	Densidade reduzida utilizada no modelo GERG, p. 67
$\epsilon$	Parâmetro específicos das EOS cúbicas, p. 74
$\eta$	Densidade reduzida., p. 58
$\eta_{ij,k}$	Parâmetro binário utilizado no modelo GERG, p. 69
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$ , p. 80
$\gamma_{v,ij}, \gamma_{T,ij}$	Parâmetros das funções de redução utilizados no modelo GERG, p. 68
$\gamma_{ij,k}$	Parâmetro binário utilizado no modelo GERG, p. 69

$\mu_i^{gi}$	Potencial químico da espécie $i$ no estado de gás ideal, p. 77
$\mu_i$	Potencial químico da espécie $i$ , p. 77
$\mu_{JT}$	Coefficiente Joule-Thompson, p. 10
$\omega, \omega_i, \omega_j$	Fator acêntrico., p. 49
$\bar{G}(s)$	Função de transferência normalizada relacionando o sinal de saída normalizado $\bar{Y}(s)$ ao sinal de entrada normalizado $\bar{U}(s)$ , p. 168
$\bar{U}(s)$	Sinal de entrada normalizado de um processo no domínio de frequência, p. 168
$\bar{Y}(s)$	Sinal de saída normalizado de um processo no domínio de frequência, p. 168
$\phi^{seg}$	Função potencial da energia de associação., p. 59
$\phi^{seg}$	Função potencial da energia de ligação dos segmentos., p. 57
$\rho, \rho_i, \rho_j$	Densidade molar, p. 64
$\rho$	Densidade molar, p. 95
$\rho_m$	Massa específica, p. 101
$\rho_{c,i}, \rho_{c,j}$	Densidade molar crítica do componente $i, j$ , p. 67
$\rho_{resf}$	Massa específica da corrente rica em CO <sub>2</sub> após o resfriador, p. 143
$\sigma$	Parâmetro específicos das EOS cúbicas, p. 74
$\tau$	Inverso da temperatura reduzida utilizada no modelo GERG, p. 67
$\underline{z}_{res}$	Composição global do reservatório, p. 137
$\varepsilon$	Distância intermolecular., p. 59
$\varepsilon_{i,j,k}$	Parâmetro binário utilizado no modelo GERG, p. 69
$v_{i,k}^{gi}$	Parâmetro de componente puro utilizado no modelo GERG, p. 69
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade da espécie $i$ , p. 94

$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade do componente $i$ na mistura, p. 74
$\hat{f}_i$	Fugacidade da espécie $i$ , p. 94
$\hat{f}_i$	Fugacidade do componente $i$ na mistura, p. 74
$a$	Termo energético de uma EOS cúbica., p. 49
$a^r$	Energia livre de Helmholtz residual molar, p. 56
$a^{assoc}$	Contribuição para $a^r$ devido à possibilidade de associação., p. 56
$a^{cad}$	Contribuição para $a^r$ devido à formação de cadeia., p. 56
$a^{mon}$	Energia livre de Helmholtz do monômero., p. 56
$a^p$	Contribuição para $a^r$ devido à interação polar, p. 63
$a^{seg}$	Contribuição para $a^r$ devido à interação repulsiva-dispersiva., p. 56
$a_i, a_j$	Termo energético para um componente puro., p. 49
$b$	Termo repulsivo de uma EOS cúbica (co-volume)., p. 49
$b_i, b_j$	Termo repulsivo para um componente puro., p. 49
$c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$	Parâmetros da Eq. 2.12, p. 52
$c_p$	Calor específico a pressão constante, p. 75
$c_{i,k}$	Parâmetro de componente puro utilizado no modelo GERG, p. 69
$d_1, d_2, d_3, d_4$	Parâmetros da Eq. 2.12, p. 52
$d_{i,k}$	Parâmetro de componente puro utilizado no modelo GERG, p. 69
$d_{ij,k}$	Parâmetro binário utilizado no modelo GERG, p. 69
$f(\omega)$	Função que define a dependência de $a_i$ com $\omega$ ., p. 49
$f_1(\omega_j)$	Função de $\omega$ utilizada para determinar $k_{ij}$ na Eq. 2.7., p. 52
$f_2(\omega_j)$	Função de $\omega$ utilizada para determinar $k_{ij}$ na Eq. 2.7., p. 52
$f_3(\omega_j)$	Função de $\omega$ utilizada para determinar $k_{ij}$ na Eq. 2.7., p. 52

$f_{ij}$	Função de Mayer., p. 59
$g^{seg}$	Função de correlação para um par de segmento., p. 57
$k$	Contante de Boltzmann., p. 57
$k_{ij}$	Parâmetro de interação binária., p. 49
$l_i$	Fração molar da espécie $i$ na mistura da fase oleosa e fase aquosa, p. 96
$m_\alpha$	Número de segmentos da molécula $\alpha$ ., p. 56
$n_{i,k}^{g_i}$	Parâmetro de componente puro utilizado no modelo GERG, p. 69
$n_{i,k}$	Parâmetro binário utilizado no modelo GERG, p. 69
$n_{ij,k}$	Parâmetro de componente puro utilizado no modelo GERG, p. 69
$q(T, P)$	Função adimensional utilizada nas EOS cúbicas, p. 74
$t_{i,k}$	Parâmetro de componente puro utilizado no modelo GERG, p. 69
$t_{ij,k}$	Parâmetro binário utilizado no modelo GERG, p. 69
$w_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase aquosa, p. 94
$x_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase oleosa, p. 94
$x_i$	Fração molar do componente $i$ , p. 40
$x_{CO_2}$	Composição molar de $CO_2$ na fase oleosa no interior do vaso separador, p. 143
$x_{v,F}$	Posição de abertura da válvula de fundo, p. 137
$x_{v,T}$	Posição de abertura da válvula de topo, p. 137
$x_v$	Posição de abertura da válvula de depressurização, p. 137
$y_i$	Fração molar da espécie $i$ na fase rica em $CO_2$ , p. 94
$y_{CO_2}$	Composição molar de $CO_2$ na fase rica em $CO_2$ no interior do vaso separador, p. 147
$y_\alpha^{seg}(l)$	Função de correlação do segmento., p. 57

$z_i$	Composição molar global do componente $i$ , p. 72
$G(s)$	Função de transferência que relaciona o sinal de saída $Y(s)$ ao sinal de entrada $U(s)$ , p. 156
$U(s)$	Sinal de entrada de um processo no domínio de frequência, p. 156
$Y(s)$	Sinal de saída de um processo no domínio de frequência, p. 156
$h$	Altura no interior do vaso separador, p. 95

# Lista de Abreviaturas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, p. 7
BCS	Bomba centrífuga submersa, p. 23
BIP	<i>Binary Interaction Parameter.</i> , p. 51
BS&W	<i>Basic sediment and water</i> , p. 20
CNI	Confederação Nacional da Indústria, p. 2
CPA	<i>cubic plus associating.</i> , p. 55
EAD	Equações algébrico-diferenciais, p. 71
ELLL	Equilíbrio líquido-líquido-líquido, p. 72
ELLV	Equilíbrio líquido-líquido-vapor, p. 2
ELV	Equilíbrio líquido-líquido, p. 2
ELV	Equilíbrio líquido-vapor, p. 2
EMSO	<i>Environment of Modelling Simulation and Optimization</i> , p. 2
EOS	<i>Equation of State.</i> , p. 50
ER	Esferas rígidas., p. 58
ESP	<i>Electrical submersible pumping</i> , p. 15
FC	<i>Flow controller</i> , p. 155
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i> , p. 1
FT	<i>Flow transmitter</i> , p. 155
GC-SAFT	<i>Group contribution - SAFT.</i> , p. 60
GLCC	<i>Gas Liquid Cylindrical Cyclone</i> , p. 22

HC	Hidrocarbonetos, p. 39
IAE	<i>Integral Absolut Error</i> , p. 166
IDE	<i>Integrated Development Environment</i> , p. 72
IE	Integração energética, p. 128
IMC	<i>Internal Model Control</i> , p. 107
JT	Joule-Thompson, p. 10
LC	<i>Level controller</i> , p. 155
LT	<i>Level transmitter</i> , p. 155
MPC	<i>Model Predictive Control</i> , p. 2
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> , p. 10
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> , p. 109
NMPC	<i>Non-Linear Model Predictive Control</i> , p. 36
ONGC	<i>Oil and Natural Gas Corporation</i> , p. 28
PC-SAFT	<i>Perturbed chain - SAFT</i> , p. 58
PCP-SAFT	<i>Perturbed-chain polar - SAFT.</i> , p. 60
PC	<i>Pressure controller</i> , p. 155
PFD	<i>Process Flow Diagram</i> , p. 128
PID	Controlador proporcional-integral-derivativo, p. 2
PPC-SAFT	<i>Polar Perturbed Chain - SAFT</i> , p. 63
PPR78	Equação de estado <i>Predictive PR78.</i> , p. 53
PR <sub>2</sub> SRK	Equação de estado que utiliza os BIPs da PPR78 na EOS SRK., p. 53
PR	Equação de estado de Peng-Robinson., p. 47
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i> , p. 91
PSS	Processo de Separação Submarina, p. 14
PT	<i>Pressure transmitter</i> , p. 155



P&D	Pesquisa e Desenvolvimento, p. 31
P&ID	<i>Process and Instrumentation Diagram</i> , p. 18
RG	<i>Relative Gain Array</i> , p. 154
RGO	Razão Gás/Óleo, p. 11
SAFT	<i>statistical associating fluid theory.</i> , p. 55
SISO	<i>Single-input single-output</i> , p. 156
SMS	Segurança, Meio Ambiente e Saúde, p. 9
SRK	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong., p. 47
SSAO	Separador Submarino Água-Óleo, p. 19
SSBI	<i>Subsea separation, boosting and injection</i> , p. 18
SW	Equação de estado de Schimidt-Wenzel., p. 51
TC	<i>Temperature controller</i> , p. 155
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento de cristais, p. 10
TLD	Teste de longa duração, p. 6
TPT1	<i>First order thermodynamic perturbation theory.</i> , p. 57
TT	<i>Temperature transmitter</i> , p. 155
T&E	Tentativa e erro, p. 158
UEP	Unidade estacionária de produção, p. 19
VASPS	<i>Vertical Anullar Separation and Pumping System</i> , p. 22
VR-SAFT	<i>Variable range - SAFT.</i> , p. 57
VTPR	<i>Volume-Translated Peng Robinson.</i> , p. 51
WAX	<i>Wax Appearance Temperature</i> , p. 10
WT	Óleo West Texas, p. 37
qCPA	<i>Quadrupole Cubic Plus Association</i> , p. 66

# Capítulo 1

## Introdução

A descoberta de reservas de petróleo em lâminas d'água cada vez mais profundas tem imposto inúmeros desafios tecnológicos para o desenvolvimento da produção. As longas distâncias da costa demandam elaborados planos logísticos para garantir a movimentação de equipamentos e pessoas desde a etapa de construção até a efetiva produção. As elevadas lâminas d'água trazem dificuldades relacionadas à perfuração e construção de poços, à instalação de equipamentos submarinos e ao acesso para intervenção e manutenção. A garantia de escoamento torna-se um aspecto crítico nesses campos devido à elevada pressão hidrostática, à perda de energia ao longo do escoamento e ao risco de formação de hidratos e deposição de parafinas.

Os grandes reservatórios de petróleo encontrados no Brasil e localizados na área conhecida como Pré-Sal, levaram o Brasil a uma posição de destaque dentre os países detentores das maiores reservas mundiais de petróleo. Entretanto, a baixa temperatura encontrada nestes campos, aliada ao elevado risco de deposição de parafinas e à presença de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> são alguns dos desafios extras que precisam ser ultrapassados. Em especial o elevado teor de CO<sub>2</sub> encontrado no Pré-Sal é um fator crítico para o desenvolvimento da produção. O teor de CO<sub>2</sub> pode variar de 10% mol a até 79% mol (GAFFNEY *et al.*, 2010) e a extração do óleo contido nestes campos requer um processo adequado para separação e destinação desse gás. É necessário, portanto, que tecnologias para captura e armazenamento do CO<sub>2</sub> sejam implementadas evitando sua dispersão para a atmosfera e minimizando o impacto ambiental.

A solução adotada nos projetos do Pré-Sal (campos de Lula e Mero, por exemplo) tem sido o processamento do gás rico em CO<sub>2</sub> na plataforma e sua posterior reinjeção no reservatório. Um processo de permeação em membranas seguido de um sistema de compressão de alta capacidade são empregados para separação e reinjeção do CO<sub>2</sub>, respectivamente. Quanto maior o teor de CO<sub>2</sub> no fluido de reservatório, maior e mais complexa se torna a planta de processamento de gás. No entanto, esse aumento da complexidade da planta de gás, que deve ocupar uma área naturalmente limitada do

FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*), e a elevada demanda energética associada à compressão do CO<sub>2</sub> são fatores críticos para a viabilidade econômica dos projetos, especialmente quando o teor de CO<sub>2</sub> ultrapassa 10% mol (PASSARELLI, 2017).

O aumento da capacidade e complexidade das plantas de processamento de gás têm impactado diretamente o porte e conseqüentemente o custo das embarcações. Nos projetos de Lula e Mero, por exemplo, onde o teor de CO<sub>2</sub> atinge cerca de 50% mol, a área ocupada pela planta de processamento de gás chega a ser superior a 60% da área útil da plataforma. Em alguns outros casos, como é o caso do campo de Júpiter, esse teor pode chegar a 80% mol o que pode inviabilizar o projeto ao se empregar a tecnologia convencional. Em uma avaliação mais recente em que a CNI (Confederação Nacional da Indústria) buscou avaliar os riscos e as oportunidades para a indústria do petróleo diante de algumas inovações disruptivas, o aperfeiçoamento do processamento e separação de CO<sub>2</sub> foi classificado como crítico para o desenvolvimento da indústria *offshore* e com alto potencial transformador sobre sua competitividade (PINTO, 2018).

A necessidade de plantas de processamento de gás cada vez mais complexas e custosas, e a criticidade associada a esse processo têm incentivado o desenvolvimento de novas tecnologias para separação e destinação apropriada do CO<sub>2</sub>. O processo submarino de separação e reinjeção de CO<sub>2</sub> tem sido visto como uma alternativa ao processo convencional. Nesse processo, proposto inicialmente por PASSARELLI (2017), a remoção do CO<sub>2</sub> ocorre ainda no leito marinho e portanto, um grande volume de CO<sub>2</sub> deixa de ser enviado à superfície. Plantas de processamento de gás de menor capacidade e menos complexas passam a ser exigidas. Além disso, espera-se um menor consumo energético, uma vez que a corrente de CO<sub>2</sub> separada encontra-se sob alta pressão o que reduz o  $\Delta P$  necessário para reinjeção.

Misturas de hidrocarbonetos contendo elevado teor de CO<sub>2</sub> apresentam equilíbrio de fases complexo em faixas relevantes de pressão e temperatura. Esses sistemas podem exibir equilíbrio líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (ELL) e líquido-líquido-vapor (ELLV) como reportado por AL GHAFRI *et al.* (2014). A coexistência de pelo menos duas fases em equilíbrio, uma fase oleosa e uma fase rica em CO<sub>2</sub>, pode ocorrer em condições típicas dos reservatórios do Pré-Sal, o que favorece o emprego de separadores gravitacionais submarinos para realizar a separação das fases. Além disso, a alta densidade da fase rica em CO<sub>2</sub> permite o emprego de bombas submersíveis para reinjeção do CO<sub>2</sub> no reservatório, em detrimento de compressores.

Neste trabalho um processo de separação submarina de CO<sub>2</sub> foi proposto levando-se em conta as particularidades do equilíbrio de fases entre óleo cru e o CO<sub>2</sub>. O processo foi projetado para uma vazão de 0,28 m<sup>3</sup>/s (150×10<sup>3</sup> bpd) de um fluido de reservatório hipotético contendo 75% mol de CO<sub>2</sub> a 150 bar e 40°C. Um modelo

matemático, consistindo de um sistema de equações algébrico-diferenciais, foi desenvolvido e implementado no simulador EMSO (SOARES e SECCHI, 2003) para avaliar a dinâmica do processo e o desempenho das estratégias de controle propostas. A viabilidade técnica do processo de separação submarina foi avaliada através de simulações estacionárias. Duas estratégias de controle foram propostas para garantir a estabilização do processo visando uma separação eficiente de  $\text{CO}_2$ : um sistema de controle PID multi-malhas clássico e um controle preditivo baseado em modelo, MPC (*Model Predictive Control*). Simulações dinâmicas foram realizadas para avaliar o desempenho de ambas as estratégias frente a perturbações nas condições de reservatório. Um pacote termodinâmico apropriado, *CO<sub>2</sub>Therm*, foi desenvolvido em C++ e acoplado ao EMSO na forma de um *plug-in*. O *CO<sub>2</sub>Therm* foi utilizado para realizar os cálculos de equilíbrio de fases e das propriedades físico-químicas das correntes do processo.

Ao longo deste capítulo é apresentado um breve panorama da indústria *offshore* mundial e, em particular, no Brasil. São discutidas as principais características e os desafios tecnológicos que precisam ser superados para o desenvolvimento da produção do Pré-Sal brasileiro. São apresentados, em maior detalhe, os fundamentos da concepção do processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$  e suas vantagens em relação ao processo convencional, principalmente quando aplicado em campos do com elevado teor de  $\text{CO}_2$ . Por fim os objetivos desta dissertação são detalhados.

## 1.1 Indústria *offshore*

A indústria de extração e produção de petróleo *offshore* tem se beneficiado com o desenvolvimento de inovações tecnológicas ao longo das última décadas. Com a redução de custos e o surgimento de soluções pioneiras para lidar com os inúmeros desafios de se produzir petróleo em alto mar, foi possível atingir uma produção de  $49,7 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $27 \times 10^6$  bpd) em 2015. Esse valor corresponde a cerca de 30% de todo petróleo produzido no mundo (MANNING, 2016b). Ao longo da última década a participação do óleo *offshore* na produção total de petróleo se manteve praticamente constante, em torno de 30% (Figura 1.1).

No entanto, o perfil de produção vem sendo alterado gradativamente. As petrolíferas têm se movimentado cada vez mais da produção em águas rasas (lâminas d'água inferiores a 125 m) para a produção em águas profundas (lâminas d'água entre 125 m e 1500 m) e ultra-profundas (lâminas d'água superiores a 1500 m). De acordo com o gráfico da Figura 1.2, a produção em lâminas d'água superiores a 125 m cresceu 25% no período compreendido entre 2005 e 2015, alcançando a marca de  $17,11 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $9,3 \times 10^6$  bpd), enquanto a participação da produção em águas rasas registrou o seu menor valor em 2015, 64% (MANNING, 2016a).

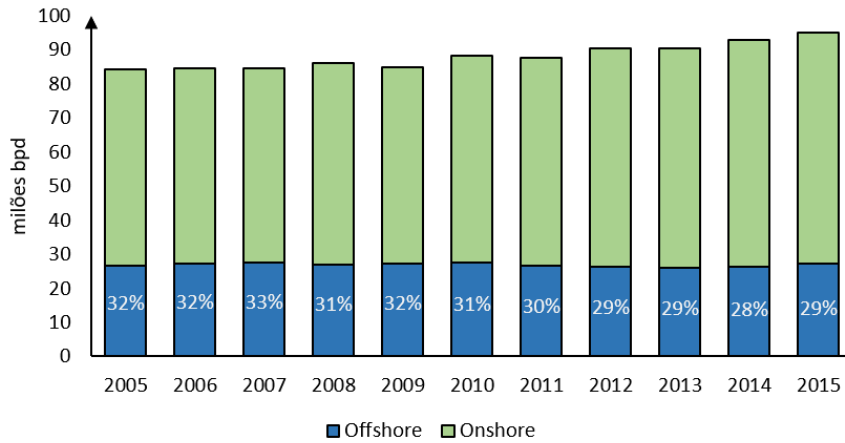


Figura 1.1: Produção Mundial de Petróleo (MANNING, 2016b).

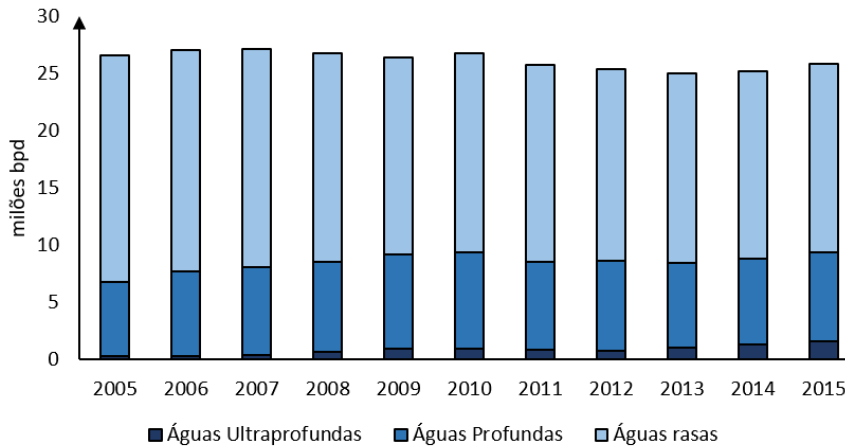


Figura 1.2: Histórico da Produção *offshore* Mundial. (MANNING, 2016a).

Essa mudança de cenário indica uma tendência na indústria *offshore*. Assim como em qualquer outro processo exploratório de recursos não renováveis, inicialmente a exploração é possível graças à disponibilidade de tecnologia para produção e ao reduzido risco de investimento associados ao projeto, proporcionando um retorno financeiro relativamente alto e seguro para o projeto. Conforme o recurso vai se tornando cada vez mais escasso ao longo do processo exploratório, a prospecção passa a ser realizada em áreas cada vez mais remotas e que impõem novos desafios tecnológicos. Esses desafios agregam maior risco ao projeto o que pode comprometer sua viabilidade técnica e econômica. Na indústria do petróleo não é diferente, a migração da produção em águas rasas para águas profundas e ultra-profundas é um processo natural. Diversos campos de água rasas já se encontram maduros ou até mesmo depletados forçando os operadores a prospectarem petróleo em áreas cada vez mais afastadas do continente e consequentemente com lâminas d'água mais profundas.

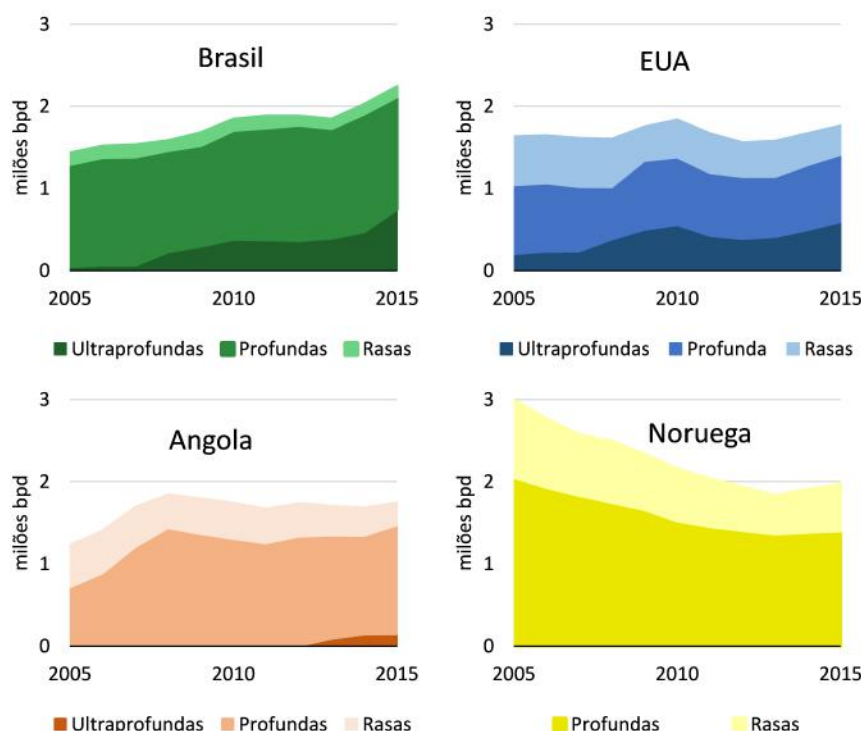


Figura 1.3: Perfil de produção *offshore* (MANNING, 2016a).

Apenas cinco países no mundo são responsáveis por mais de 40% de toda produção *offshore* mundial: Arábia Saudita, Brasil, México, Noruega e Estados Unidos. Especificamente nas regiões onde há operação em águas profundas e ultra-profundas, a contribuição da produção em águas rasas deixou de ser majoritária devido ao significativo investimento dos últimos anos. Essas operações se concentram no Brasil, EUA, Angola e Noruega. Os EUA e o Brasil representam mais de 90% da produção mundial em águas ultra-profundas. A Figura 1.3 apresenta o perfil de produção dos maiores produtores em águas profundas e ultra-profundas.

## 1.2 Cenário Brasileiro

O Brasil teve um crescimento de 58% na sua produção *offshore* durante o período de 2005 a 2016, levando-o à segunda posição entre os maiores produtores *offshore* do mundo. Em particular, o Brasil é líder no desenvolvimento de projetos em águas profundas e ultra-profundas. De 2005 a 2016 sua produção aumentou de  $2,4 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $1,3 \times 10^6 \text{ bpd}$ ) para  $4 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $2,2 \times 10^6 \text{ bpd}$ ). Grande parte desse crescimento se deve à descoberta dos grandes reservatórios da camada Pré-Sal.

A história brasileira de produção *offshore* se iniciou no final dos anos 1960 com as descobertas de petróleo nas águas rasas das Bacias Sedimentares de Potiguar e Sergipe-Alagoas, no nordeste do país. Mas foi a descoberta do campo de Garoupa, no início dos anos 70, na Bacia de Campos, que marcou o início da fase de descobertas

e produção de petróleo em águas rasas no Brasil. No final dos anos 1980s com a instalação do poço RJS-376D em uma lâmina d'água de 492 m, no campo de Marimbá, o Brasil enfim começou a produzir petróleo em águas profundas. Os campos localizados na Bacia de Campos foram responsáveis por grande parte da produção de petróleo brasileira por mais de três décadas. Ao longo dos anos 1990 a produção evoluiu para lâminas d'água cada vez mais profundas. Em 1994 foi instalado o primeiro poço no campo de Marlim (lâmina d'água de 1027 m) seguido por Marlim Sul em 1997 (lâmina d'água de 1709 m) e Roncador em 1999 (lâmina d'água de 1853 m). O Brasil tornou-se uma referência, sendo uma das únicas nações do mundo a dominar a tecnologia de exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultra-profundas (TRINDADE *et al.*, 2005). A Figura 1.4 ilustra a evolução do desenvolvimento da produção na Bacia de Campos.

No ano de 2007, o governo brasileiro anunciou a descoberta de extensas reservas de petróleo no que passou a se denominar província do Pré-Sal. O prognóstico inicial foi otimista, as formações eram compostas por grandes acumulações de óleo leve e de elevado valor comercial. A descoberta do Pré-Sal situa-se entre uma das mais importantes descobertas mundiais de petróleo da última década. A operação no pré-sal começou em 2009 por meio de um TLD (teste de longa duração) realizado na área de Tupi, hoje denominada campo de Lula. Ao final de 2010, deu-se início o sistema definitivo de produção nesse campo. A produção no pré-sal passou de 0,08 m<sup>3</sup>/s (41×10<sup>3</sup> bpd) em 2010 para o patamar de 1,84 m<sup>3</sup>/s (1×10<sup>6</sup> bpd) em 2016. Uma comparação com o histórico dá a dimensão dos resultados obtidos: foram necessários 45 anos, a partir da criação da Petrobras para que o Brasil alcançasse,

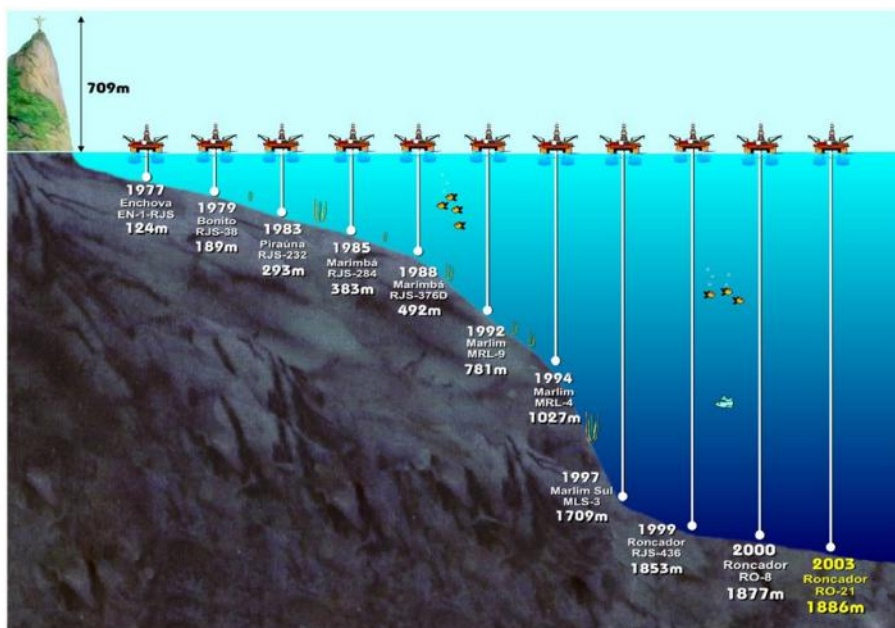


Figura 1.4: Evolução da produção na Bacia de Campos (PETROBRAS, 2013).

em 1998, a produção diária de  $1 \times 10^6$  bpd. Esse crescimento acelerado demonstra a alta produtividade dos poços em operação no pré-sal e representa uma marca significativa na indústria do petróleo (PETROBRAS, 2017). O polígono do pré-sal possui uma vasta área, abrangendo as bacias de Santos e Campos. Na Figura 1.5 é possível observar o *cluster* de campos de petróleo inseridos no polígono do pré-sal. Até o mês de maio de 2017 o Pré-Sal já contava com 75 poços em operação e uma produção total de  $2,4 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $1,3 \times 10^6$  bpd), o que corresponde a 47,5% de toda produção brasileira. Apenas três campos foram responsáveis por cerca de 85% da produção do Pré-Sal: Lula, Sapinhoá e Jubarte (SOUZA e DE SOUZA, 2017).

O desenvolvimento da produção dos campos do pré-sal consagrou a posição de liderança do Brasil em projetos em águas profundas e ultra-profundas. Até o primeiro trimestre de 2017 mais de 90% de toda produção de petróleo brasileira provinha de poços situados em lâminas d'água profundas (40%) e ultra-profundas (51%). A partir da Figura 1.6 é possível observar a evolução do perfil da produção *offshore* no país. Até 2007 a produção em águas ultra-profundas era uma fração pouco significativa e foi entre 2007 e 2008 que foi observado um crescimento expressivo levando a produção em águas ultra-profundas para o patamar de  $500 \times 10^3$  bpd. Mas foi a partir de 2013 que a curva de produção passou a crescer continuamente.

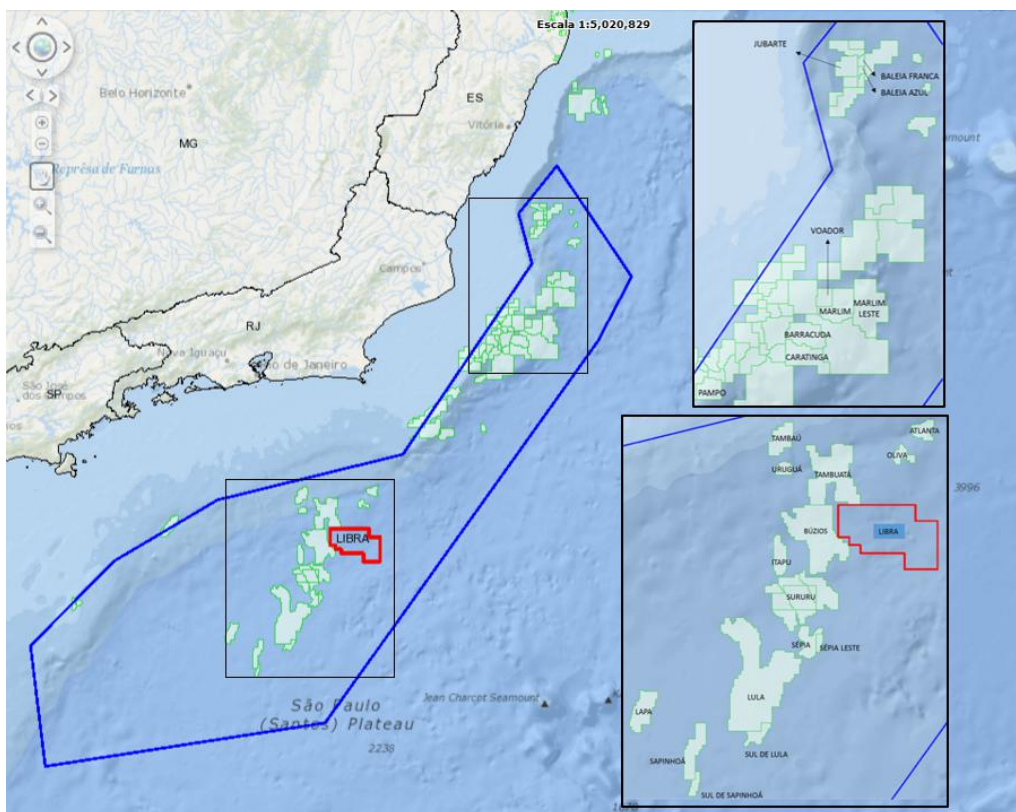


Figura 1.5: Polígono do Pré-sal (ANP, 2018a).



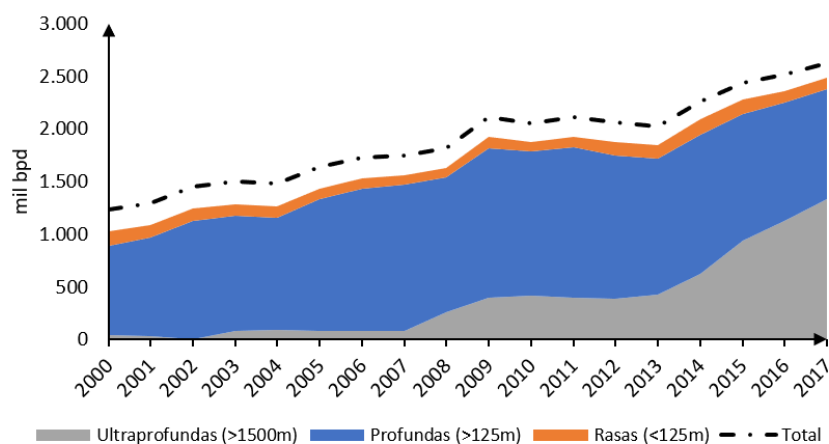


Figura 1.6: Produção *offshore* no Brasil (ANP, 2018b).

Embora a Petrobras já tivesse superado diversos desafios tecnológico ao longo de sua trajetória na produção de petróleo *offshore*, a descoberta das extensas reservas de petróleo e gás no pré-sal representou uma nova fase na sua história do petróleo. As grandes distâncias até o continente e a profundidade extrema aliadas à baixa temperatura dos reservatórios, à alta parafinicidade do óleo e à presença de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> tornaram o desenvolvimento da produção na área do pré-sal um grande desafio técnico e econômico.

### 1.3 Desafios do Pré-Sal

Com campos afastadas 300 km do litoral e lâminas d'água superiores a 2000 m o desenvolvimento da produção na província do Pré-Sal trouxe consigo diversas incertezas e “*gaps*” tecnológicos. Alguns desses desafios já foram superados através de ciência, tecnologia e inovação. Em geral o óleo encontrado no Pré-Sal apresenta boa qualidade, 28 a 32° API e uma grande quantidade de gás associado<sup>1</sup>, 200 a 350 Sm<sup>3</sup>/Sm<sup>3</sup> (COSTA FRAGA *et al.*, 2014). Para viabilizar sua produção de maneira segura e rentável, inúmeros outros desafios devem ser contornados. A Petrobras constatou três características que potencializam os riscos nos projetos de desenvolvimento da produção nos campos do Pré-Sal:

- Condições oceanográficas mais severas na região do polo Pré-Sal da Bacia de Santos, quando comparadas às condições da Bacia de Campos;
- Acesso limitado e sem infraestrutura de produção pré-instalada: 300 km distante da costa.

<sup>1</sup>Condição *standard* americana: 288,7 K (60°F) e 1,01×10<sup>5</sup> Pa (14,7 psi)

- Lâminas d'água atingindo 2.200 m de profundidade e reservatórios chegando a 5.000 m abaixo do leito marinho, incluindo uma camada de sal de aproximadamente 2.000 m de espessura;
- Reservatórios sob elevada pressão;
- Presença de quantidades significativas de contaminantes, como o CO<sub>2</sub>.

Além dessas características, a grande quantidade de gás associado, a presença de hidrocarbonetos parafínicos e a baixa temperatura encontrada nesses reservatórios impõe novos desafios relacionados à garantia de escoamento. COSTA FRAGA *et al.* (2014) realizaram uma revisão dos principais desafios e das soluções encontradas durante o desenvolvimento dos campos do Pré-Sal. Os autores apresentaram as diretrizes e bases dos projetos do Pré-Sal baseando-se nas particularidades desses campos, e nas lições aprendidas e no histórico de dificuldades técnico-operacionais dos projetos de águas profundas e ultra-profundas da bacia de Campos. Essas diretrizes permeiam diversas disciplinas de projeto como:

- SMS (Segurança, meio-ambiente e saúde) ;
- Caracterização e desenvolvimento de Reservatórios;
- Construção de Poços;
- Garantia de escoamento;
- Engenharia Submarina;
- Planta de processamento de óleo e gás.

Neste trabalho apenas os desafios relacionados à SMS, à garantia de escoamento e ao processamento foram detalhados. A presença de grandes quantidades de CO<sub>2</sub> nos reservatórios do Pré-Sal é um fator crítico para a produção devido ao enorme impacto ambiental associado a sua emissão para atmosfera. O CO<sub>2</sub> é um dos principais gases relacionados ao efeito estufa e se não bastasse a consciência ambiental o Brasil é signatário do acordo de Paris e possui compromissos com as demais nações no caminho da redução da emissão de carbono. A principal decisão de SMS nos projetos do Pré-Sal foi realizar a captura e armazenamento do CO<sub>2</sub> produzido naturalmente. Essa decisão forçou o desenvolvimento de tecnologias para a separação e reinjeção do CO<sub>2</sub>. As plantas de processamento foram dimensionadas para realizar a separação do CO<sub>2</sub> através da tecnologia de membranas. As membranas foram selecionadas devido a sua flexibilidade de processar correntes gasosas contendo diferentes concentrações de CO<sub>2</sub>. Compressores de alta capacidade foram desenvolvidos, garantindo o  $\Delta P$

necessário para o escoamento do CO<sub>2</sub> até o reservatório. A injeção do CO<sub>2</sub> trouxe consigo ainda a oportunidade de aumentar a recuperação de óleo devido a sua alta capacidade de extração de hidrocarbonetos.

Em relação à garantia de escoamento, o desenvolvimento da produção no Pré-Sal apresenta riscos relacionados aos seus principais tópicos: deposição de parafinas, formação de gel e hidratos, precipitação de asfaltenos e incrustações. O óleo do Pré-Sal é altamente parafínico e apresenta valores elevados de TIAC<sup>2</sup> (Temperatura inicial de aparecimento de cristais) o que torna a deposição de parafinas o principal desafio relacionado à garantia de escoamento. A baixa temperatura dos reservatórios e o grande volume de gás tornam esse aspecto ainda mais crítico. A presença de uma espessa camada de sal com elevada condutividade térmica faz com que a temperatura do reservatório seja bem menor daquela normalmente observada. Para se ter um ideia, a 5000 m de profundidade os reservatórios do Pré-Sal apresentam temperatura variando entre 60°C e 70°C, enquanto que reservatórios a uma profundidade similar, porém sem a camada de sal, apresentam temperatura acima de 100°C. A grande quantidade de gás encontrada nos reservatórios do Pré-Sal favorece ainda mais a deposição de parafinas, pois ao longo do escoamento até a superfície é esperada uma redução significativa na temperatura devido à expansão do gás, efeito Joule-Thompson (JT). Esse resfriamento torna-se ainda mais relevante em campos que com alto teor de CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> possui um elevado coeficiente Joule-Thompson  $\mu_{JT}$ , consequentemente, tende a apresentar maior redução de temperatura ao longo do escoamento. O coeficiente  $\mu_{JT}$  é definido como a variação da temperatura em relação à pressão em um processo isentálpico e dá uma ideia da sensibilidade da temperatura do fluido em relação à queda de pressão ao longo do escoamento:

$$\mu_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H \quad (1.1)$$

Uma comparação entre o  $\mu_{JT}$  do CO<sub>2</sub> e do CH<sub>4</sub> ilustra a criticidade relacionada à garantia de escoamento para campos com alto teor de CO<sub>2</sub>. A Figura 1.7 apresenta o  $\mu_{JT}$  em função da pressão para o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> a diversas temperaturas. Os dados foram extraídos do banco de dados existente no NIST (*National Institute of Standards and Technology*), para maiores detalhes ver LEMMON *et al.* (2018). Para pressões elevadas o  $\mu_{JT}$  é praticamente independente da temperatura e da espécie química. Ao se reduzir a pressão, o valor de  $\mu_{JT}$  do CH<sub>4</sub> se torna maior, permanecendo superior ao do CO<sub>2</sub> para pressões elevadas. As curvas do CH<sub>4</sub> logo encontram um ponto de inflexão, próximo a 200 bar, limitando sua ascensão e estabilizando o coeficiente entre 0,3 e 0,5 K/bar. As curvas do CO<sub>2</sub> só passam a apresentar maior inclinação em pressões inferiores a 200 bar e acabam por superar as curvas do CH<sub>4</sub>

---

<sup>2</sup>Do inglês WAT (Wax Appearance Temperature)

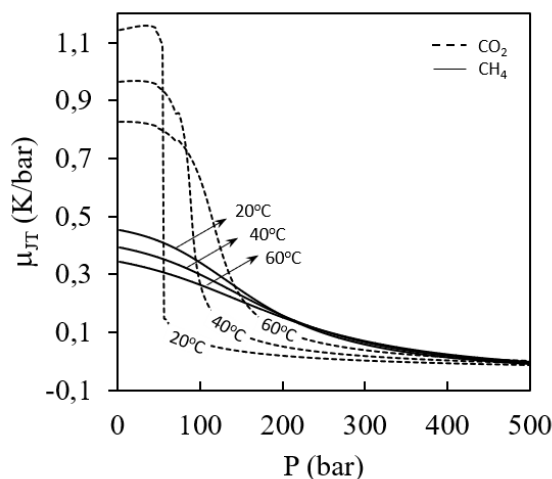


Figura 1.7:  $\mu_{JT}$  para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .

com a redução da pressão. O ponto de inflexão para o  $\text{CO}_2$  só é alcançado em pressões inferiores a 150 bar estabilizado o coeficiente entre 0,8 e 1,2 K/bar. O efeito de resfriamento ocasionado pelo  $\text{CO}_2$  é mais relevante para valores baixos de pressão e temperatura, potencializando a deposição de parafinas ao longo do *riser*. Embora o comportamento de misturas seja mais complexo do que o observado em sistemas puros, essa análise ilustra o efeito de resfriamento do  $\text{CO}_2$  quando presente na mistura.

A elevada RGO (Razão Gás/Óleo) dos óleos do Pré-Sal levaram ao aumento da capacidade das plantas de processamento de gás. A grande quantidade de  $\text{CO}_2$  encontrada em alguns campos do Pré-Sal tornaram a RGO ainda maior e passaram a exigir plantas mais complexas para separação e reinjeção desse gás. A compressão de grandes volumes de  $\text{CO}_2$  até elevadas pressões de injeção, aumentaram substancialmente a demanda energética do processo. Para se ter um ideia, os projetos do Pré-Sal são concebidos para uma capacidade máxima de geração de 100 MW. O elevado investimento e o alto risco associado aos projetos de desenvolvimento da produção desses campos, têm motivado a busca por novas tecnologias de separação de  $\text{CO}_2$ . A separação submarina de  $\text{CO}_2$  é vista como uma alternativa proeminente para substituição do processo convencional.

## 1.4 Processo de Separação Submarina de $\text{CO}_2$

A separação do  $\text{CO}_2$  ainda no leito marinho é capaz de reduzir drasticamente a quantidade de  $\text{CO}_2$  que é enviada para a superfície, reduzindo a complexidade e a dimensão da planta de processamento de gás. Além disso, ao reduzir a presença de  $\text{CO}_2$  nas linhas de escoamento e *risers*, parte dos riscos associados à garantia de escoamento são mitigados. As vantagens do processo podem ser enumeradas da

seguinte forma:

- Redução do volume de CO<sub>2</sub> enviado para plataforma;
- Redução da dimensão e complexidade da planta de processamento de gás;
- Redução do efeito de resfriamento ocasionado pela descompressão do CO<sub>2</sub>;
- Redução do risco de formação de hidratos e deposição de parafinas;
- Redução da capacidade dos compressores de injeção de CO<sub>2</sub>;
- Redução da demanda energética do processo.

Aproveitando as características do equilíbrio de fases óleo/CO<sub>2</sub> nas condições do reservatório é possível empregar um separador gravitacional submarino e operado a alta pressão para realizar a separação entre uma fase oleosa e uma fase rica em CO<sub>2</sub>. Misturas de óleos contendo CO<sub>2</sub> apresentam equilíbrio de fases complexo com a possibilidade da existência de ELV, ELL e ELLV em faixas relevantes de temperatura e pressão. A existência de ELL e ELLV é esperada em misturas contendo elevado teor de CO<sub>2</sub>. Isto significa que a depender da composição e condição operacional do reservatório, duas fases líquidas (uma oleosa e a outra rica em CO<sub>2</sub>) podem coexistir simultaneamente. Através de um processo adequado essas fases podem ser separadas por diferença de densidade em um vaso de separação. A fase rica em CO<sub>2</sub> pode ser reinjetada no reservatório enquanto a fase oleosa segue para a superfície. Antes de enviar o CO<sub>2</sub> para o poço de reinjeção é necessário fornecer energia suficiente para vencer a contra-pressão e permitir o fluxo da fase rica em CO<sub>2</sub> do leito marinho até o interior do reservatório. As características de líquido e principalmente a alta densidade observada na fase rica em CO<sub>2</sub> permitem o emprego de bombas submersíveis para fornecer o  $\Delta P$  requerido. Devido à elevada massa molar do CO<sub>2</sub>, quando comparada à dos demais gases, a fase rica em CO<sub>2</sub> se apresenta como uma fase densa, mesmo em pressões relativamente baixas. A densidade observada é da mesma ordem de grandeza daquela encontrada na fase oleosa e, em condições mais extremas (alta pressão e baixa temperatura), torna-se cada vez maior podendo inclusive superá-la, gerando um fenômeno barotrópico (inversão de densidade). A eficiência das bombas é significativamente afetada pela presença de componentes leves e de baixa densidade no seu interior. A elevada densidade da fase rica em CO<sub>2</sub> talvez seja, uma condição “*sine qua non*” para a viabilidade do processo de separação submarina de CO<sub>2</sub>, já que a única alternativa às bombas de injeção seria o emprego de compressores submarinos que se encontram em um estágio incipiente de amadurecimento tecnológico. Isso significa que apesar da peculiaridade do equilíbrio de fases nos sistemas óleo/CO<sub>2</sub> permitir a coexistência

de duas fases líquidas em equilíbrio, o processo proposto encontraria uma barreira tecnológica no desenvolvimento de compressores submarinos caso a densidade da fase rica em  $\text{CO}_2$  não fosse tão elevada a ponto de permitir o emprego eficiente de bombas para realizar a injeção.

## 1.5 Objetivos da Dissertação

O principal objetivo desta dissertação foi propor um processo alternativo como forma de viabilizar a produção em campos de petróleo contendo elevado teor de  $\text{CO}_2$ . Como já mencionado, o desenvolvimento da produção no Pré-Sal possui características únicas que impõe diversos desafios tecnológicos. Alguns desses desafios já foram vencidos o que permitiu o desenvolvimento do gigantesco campo de Lula e agora mais recentemente do campo de Libra. A extração de óleo de forma cada vez mais rentável é um desafio constante da indústria do petróleo. A proposta deste trabalho vai ao encontro desta busca por processos que possam ser alternativas tecnológicas para redução de custo e ampliação das possibilidades de produção.

Os objetivos específicos do trabalho podem ser resumidos conforme a seguinte lista:

- Avaliar as características do equilíbrio de fases em sistemas óleo/ $\text{CO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ ;
- Implementar métodos em C++ capazes de prever o equilíbrio termodinâmico desses sistemas através de algoritmos de cálculo de flash bifásico e trifásico;
- Implementar métodos em C++ capaz de prever as propriedades termodinâmicas desses sistemas;
- Propor um processo de Separação Submarina de  $\text{CO}_2$ ;
- Propor uma integração energética para o processo de separação submarina;
- Propor um modelo matemático em regime transiente e realizar sua implementação no EMSO;
- Avaliar a viabilidade técnica do processo através de simulações estacionárias;
- Avaliar a dinâmica do processo frente a perturbações nas condições de reservatório;
- Propor estratégias de controle que garantam a estabilidade do processo e uma separação eficiente do  $\text{CO}_2$ ;
- Implementar controladores PID e MPC no Matlab e no EMSO;

- Avaliar o desempenho das estratégias de controle frente a perturbações nas condições de reservatório através de simulações dinâmicas.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é realizada uma revisão da literatura científica de dois dos principais aspectos relacionado ao tema principal da dissertação: Processos de Separação Submarina e Termodinâmica em Sistema óleo/CO<sub>2</sub>.

Antes da apresentação do processo de separação submarina (PSS) proposto é necessário compreender o estado-da-arte em que se encontra essa tecnologia. Diversas operadoras já utilizam PSS. Geralmente o emprego desses processos se concentra na remoção e reinjeção do grande volume de água produzido em campos maduros ou na melhoria da eficiência do bombeio submersível através da separação gás-óleo. Há uma tendência para o desenvolvimento de sistemas compactos de separação, mais robustos e que possuem maior disponibilidade e confiabilidade. A eficiência de separação nesses sistemas compactos é alcançada pelo campo de força centrífugo gerado nas estruturas ciclônicas existentes. Neste capítulo foi realizada uma revisão das principais tecnologias de separação submarina encontradas em instalações industriais. Suas principais características são descritas assim como os motivos que tornaram o emprego de PSS alternativas de sucesso nos projetos *offshore*. Não há relatos de aplicações industriais de PSS para remoção de CO<sub>2</sub>, mas a Petrobras depositou um pedido de patente em 2014 relativo a um processo pioneiro de separação submarina de CO<sub>2</sub> de correntes de petróleo e gás natural (PASSARELLI, 2017).

Como já foi mencionado, as condições existentes nos reservatórios do pré-sal aliadas ao elevado teor do CO<sub>2</sub> encontrado, criam uma condição propícia para o emprego dessa tecnologia e a compreensão das características do equilíbrio de fases nos sistemas óleo/CO<sub>2</sub> é imprescindível para o seu pleno desenvolvimento e avaliação. É necessário compreender, por exemplo, as condições de pressão e temperatura em que o surgimento de uma fase densa e rica em CO<sub>2</sub> é esperada. Por esse motivo neste capítulo também foi realizada uma revisão dos principais trabalhos científicos que se debruçaram sobre o equilíbrio termodinâmico em misturas de óleo/hidrocarbonetos com CO<sub>2</sub>, criando assim uma fundamentação teórica sobre o tema. A simulação rigorosa do processo requer a existência de modelos termodinâmicos capazes de des-



crever satisfatoriamente o comportamento desses sistemas, prevendo acuradamente as relações de equilíbrio e propriedades físico-químicas das fases em equilíbrio. Uma variedade de modelos, desde as equações de estado cúbicas até os modelos associativos mais recentes, são exploradas neste capítulo, com foco na aplicação e avaliação em sistemas contendo CO<sub>2</sub>.

A contribuição acadêmica deste trabalho reside na integração de diversas áreas do conhecimento para o desenvolvimento de um processo e de estratégias de controle inovadores para separação submarina de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo com elevado teor de CO<sub>2</sub>. A análise de processo realizada coopera para a qualificação tecnológica na disciplina de controle, antecipando desafios e gargalos tecnológicos futuros, evidenciando incertezas, mitigando riscos e fornecendo subsídios técnicos para auxiliar na decisão de implementação desta tecnologia. Conforme ficará claro a partir das sessões subsequentes, o presente trabalho inova na abordagem de um processo sem referência de instalação industrial e conduzido de forma detalhada através do tratamento rigoroso do equilíbrio de fases do sistema.

## 2.1 Processamento Submarino

A descoberta de campos de petróleo *offshore* em lâminas d'água profundas e ultra-profundas tem incentivado o desenvolvimento de tecnologias de processamento e separação submarina. O principal desafio é encontrar processos que garantam a viabilidade econômica desses projetos de desenvolvimento da produção de óleo e gás. A implementação de um processo submarino pode trazer um conjunto de benefícios econômicos para o projeto. Essas vantagens estão geralmente relacionadas à capacidade desses processos de reduzir o custo de investimento, aumentar o fator de recuperação de óleo do reservatório e elevar a produção. Por outro lado, as tecnologias convencionais existentes podem reduzir o potencial econômico desses novos campos ou até mesmo inviabilizar sua produção. Além da capacidade de superar os *gaps* tecnológicos que limitam o desenvolvimento da produção nesses novos campos, o surgimento de novas tecnologias submarinas de processamento podem maximizar a lucratividade em campos que já se encontram em produção. Esse ganho pode se dar pelo aumento da produtividade e do fator de recuperação ou pela redução dos custos operacionais, como por exemplo aqueles proveniente da injeção de produtos químicos.

Dentre os aspectos que precisam ser ultrapassados para a plena produção de campos *offshore*, a eficiência do processo de elevação e escoamento está dentre os mais relevantes. É necessário vencer a pressão hidrostática e a perda de carga desde o fundo do poço até o *header* de produção, passando pelas tubulações e *risers*. Ao longo do desenvolvimento das tecnologias *offshore*, as técnicas de *gas-lift* e bombeio

submersível, ESP (*electrical submersible pumping*), se estabeleceram como opções atraentes para a elevação artificial de reservatórios de baixa energia, garantindo o aumento da taxa de produção e a recuperação de hidrocarbonetos do reservatório. As técnicas de elevação artificial podem ser consideradas como os primeiros tipos de processamentos submarinos conhecidos.

HANNISDAL *et al.* (2012) apontam o processamento submarino como um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores da indústria *offshore* e que vem atraindo interesse da indústria devido a sua capacidade de aumentar a produção, elevar o fator de recuperação e melhorar a economicidade dos campos de produção em escala comercial. O processamento submarino engloba uma gama de processos que podem ser conduzidos de forma isolada ou em conjunto, dependendo das características do projeto/reservatório como teor de água, °API, RGO, profundidade, dentre outros, visando maximizar o valor presente líquido (VPL) do projeto através da maximização da taxa de produção e do fator de recuperação do reservatório. Os processos submarinos podem ser classificados em 5 tipos de acordo com suas aplicações:

- Bombeio submarino monofásico ou multifásico;
- Separação bifásica (gás/líquido, água/óleo com reinjeção da água produzida);
- Separação trifásica;
- Injeção de água bruta;
- Compressão de Gás.

Embora o PSS não esteja limitado à produção em águas profundas e ultraprofundas, historicamente as primeiras instalações industriais que empregaram um processo submarino localizavam-se em reservatórios de águas rasas. Essa tecnologia vem se mostrando cada vez mais atraente na proporção que novos reservatórios em águas profundas e ultraprofundas são descobertos e exigem processos que garantam a viabilidade da sua produção. Ainda que inúmeras instalações industriais ao redor do mundo já façam uso de processos de separação submarina, essa é ainda uma área tecnológica considerada emergente e portanto necessita demonstrar seus benefícios e vantagens frente às tecnologias convencionais.

### 2.1.1 Separação Água/Óleo

O processo de separação da água produzida da fase oleosa foi um dos primeiros conceitos de processo de separação submarina empregado. Os benefícios desse processo são decorrentes da redução da pressão de coluna d'água na linha de produção

o que proporciona uma maior produção e um maior fator de recuperação do reservatório. Além disso, a implementação desses sistemas pode reduzir ou até mesmo eliminar a necessidade do processamento de água na superfície. Essa característica é especialmente interessante em campos maduros que produzem grandes volumes de água. Nesses casos a separação submarina é uma alternativa atraente, frente à ampliação da planta de superfície, para o desengargalamento da produção. A Tabela 2.1 apresenta uma lista com as principais projetos que implementaram industrialmente um processo de separação submarina de água produzida. A Equinor<sup>1</sup> possui referência de dois projetos que implementaram um processo de separação submarina água/óleo, o primeiro empregou um separador convencional e o outro utilizou tecnologia compacta para promover a separação. A Petrobras também possui um separador água/óleo em operação no campo de Marlim. O processo foi projetado para desengargalar a produção limitada pela capacidade da planta de tratamento de água oleosa, devido às elevadas vazões de água.

Tabela 2.1: Projetos de separação submarina água/óleo

Projeto	Ano	Operador / Localização	Tecnologia
Troll C Pilot	1999	Equinor/ Noruega	Convencional, ciclones (gás), bomba de injeção
Tordis SSBI	2007	Equinor/ Noruega	Semi-Compacto, ciclones (gás), bomba de injeção, bomba multifásica
Marlim SSAO	2012	Petrobras/ Brasil	Convencional, harpa (gás), ciclone (água), bomba de injeção

A descrição dos projetos Troll C Pilot e Tordis SSBI, apresentada neste trabalho, foi baseada naquela reportada por DAVIES *et al.* (2010). O projeto Troll Pilot foi instalado no ano de 1999 em uma lâmina d'água de 340 m. O processo consiste de dois equipamentos principais: um vaso de separação gravitacional água/óleo e uma bomba de injeção de água produzida. O principal objetivo do projeto era aumentar a capacidade de tratamento de gás e óleo pela remoção e reinjeção de água. O projeto foi concebido para priorizar robustez e eficiência na separação em detrimento da flexibilidade de manutenção. Neste sentido, o projeto foi conservativo em relação à dimensão do separador, sendo dimensionado um vaso horizontal com 12 m de comprimento, 2,8 m de diâmetro e com o mínimo de internos. Não foram previstas modularizações que permitissem um fácil acesso para manutenção. Uma das inovações do projeto foi a inclusão de ciclones, localizados na entrada do separa-

<sup>1</sup>A estatal norueguesa Statoil passou a se chamar Equinor desde março de 2018.

dor, que pudessem realizar uma pré-separação gás/líquido com menor cisalhamento possível minimizando a dispersão entre as fases aquosa e oleosa. Essa característica reduziu a necessidade de se instalar internos no vaso para promover a coalescência das partículas de água. Um sistema de remoção de areia foi concebido dentro da filosofia de funcionalidade do sistema, evitando uma parada prematura do processo pelo acúmulo de sólidos. Uma bomba centrífuga de sete estágios, capaz de gerar uma pressão diferencial de 150 bar, foi empregada para injeção da água. Uma válvula *choke* foi instalada após a bomba de injeção visando garantir a estabilidade do *loop* de controle da bomba. O controle de nível do vaso de separação foi realizado através da manipulação da velocidade de rotação da bomba de injeção. Dois sistemas de detecção de nível foram considerados inicialmente no projeto: um com princípio nucleônico e outro com princípio indutivo. O sistema nucleônico foi qualificado para a aplicação submarina sendo capaz de identificar a interface água/óleo e de detectar a emulsão formada na interface gás/óleo. O sistema indutivo não foi capaz de detectar a interface gás/óleo e foi empregado como um sistema secundário (redundante). Além disso, o sistema nucleônico pode ser substituído sem a necessidade de *shutdown* do processo já o indutivo não. O sistema Troll Pilot contribuiu significativamente para o aumento de produção desde sua instalação e estima-se que  $5,6 \times 10^6 \text{ m}^3$  de água foram separados e injetados desde 1999 até 2010.

O processo de separação submarina no campo de Tordis contou com a experiência adquirida no projeto Troll Pilot. No projeto Tordis foi possível conceber um projeto modularizado que permitisse acesso independente aos principais sistemas do processo. Foi adotada uma tecnologia de separadores compactos para realizar a separação água/óleo e um sistema de manejo de areia foi novamente instalado. O processo contou ainda com bombas de hidrocarbonetos (multifásicas) e de injeção de água além de sistemas adicionais de segurança. O projeto teve como fato motivador o aumento da produção de água nos poços maduros e o engargalamento da produção devido à limitação da planta de tratamento de água na superfície. Durante a fase de análise econômica diversos cenários foram avaliados. O cenário de maior rentabilidade foi aquele capaz de produzir a maior quantidade de óleo o mais breve possível. O projeto eleito, SSBI (*Subsea separation, boosting and injection*), baseou-se na redução da pressão na cabeça do poço pela instalação dos equipamentos submarinos de separação. A expectativa era de um incremento na produção de até 55%. O separador foi concebido de forma não usual com uma relação comprimento/diâmetro elevada (17 m por 2,1 m), o gás é separado por um sistema ciclônico localizado na entrada do processo e é guiado através de um *bypass* até final do separador onde se encontra com a corrente oleosa já separada da fase aquosa. A mistura de hidrocarbonetos é então enviada para a plataforma Gullfaks através de uma bomba helico-axial multifásica. A corrente de *overflow* do ciclone, cons-

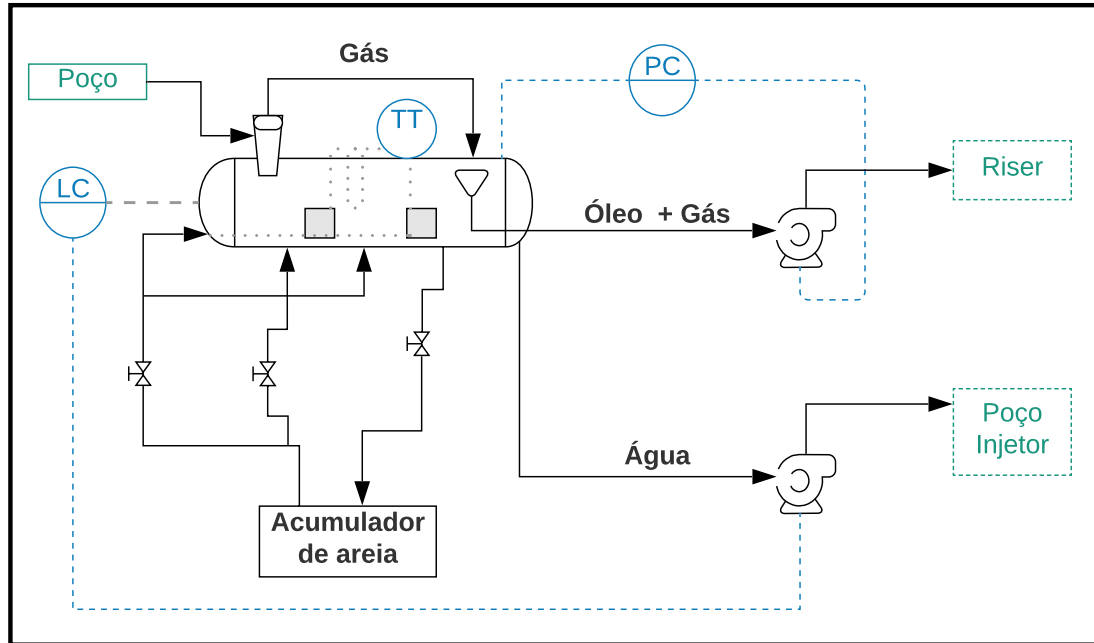


Figura 2.1: P&ID simplificado do projeto Tordis SSBI.

tituída por uma fase aquosa e por outra oleosa segue para um sistema compacto onde as fases são separadas por gravidade. O tempo de residência no vaso separador é inferior a 3 min. A água produzida segue para injeção através de uma bomba de injeção similar àquela empregada no projeto Troll C Pilot (bomba centrífuga de cinco estágios). O projeto da bomba foi melhorado visando aumentar a tolerância à presença de areia, para isso foi empregado carbeto de tungstênio como material de fabricação. A Figura 2.1 apresenta um diagrama simplificado, P&ID (*Process and Instrumentation Diagram*), do processo submarino de separação descrito. O sistema de controle foi concebido para regular o nível da interface água/óleo e a pressão do vaso através da manipulação da velocidade de rotação das bombas de injeção e multifásica respectivamente. O sistema de remoção de areia opera de forma automática sendo acionado por um sinal de nível alto a partir do qual inicia-se a formação de vórtices que favorecem a fluidização e remoção da areia acumulada. Os principais componentes utilizados no sistema de controlado estão listado a seguir:

- Sensor multifásico do tipo nucleônico;
- Sensores de nível capazes de detectar gás, óleo, água e areia (nucleônico e capacitivo);
- Sensores de pressão e temperatura;
- Válvulas de controle *on/off* com atuação eletro-hidráulica para o sistema de remoção de areia;

- Sistema de monitoramento e diagnóstico de falhas.

O Separador Submarino Água-Óleo (SSAO), desenvolvido pela Petrobras, foi instalado no campo de Marlim em 2012. O SSAO foi concebido com objetivo de aliviar o processo de tratamento de água oleosa na superfície. Ao longo da vida útil da unidade estacionária de produção (UEP) o aumento da vazão de água passou a comprometer a produção de óleo e gás devido ao engargalamento da planta de processamento de água oleosa. O SSAO foi considerado o primeiro projeto de separação submarina de água/óleo em águas profundas a reinjetar a corrente aquosa no mesmo reservatório produtor. O gás presente na corrente proveniente do poço produtor é removido do líquido por diferença de densidade em um sistema compacto e tubular denominado harpa. Esse separador é formado por diversos canais que se ramificam ao longo do escoamento com intuito de estabilizar o fluxo do líquido que seguirá para o vaso de separação água/óleo. A água é separada da fase oleosa em um separador gravitacional, a fase oleosa se une à corrente gasosa localizada na saída da harpa e segue para superfície (Figura 2.2).

Devido à dimensão reduzida do vaso separador esperava-se uma grande formação de incrustações. Um sistema de desarenação foi previsto para minimizar o número de operações de *flushing* necessárias para remover a areia. Um arranjo de hidrociclones em série foi projetado para garantir que a quantidade de óleo nos poços de injeção não ultrapasse 100 ppm.

ALBUQUERQUE *et al.* (2013) reportaram que a Petrobras está avaliando, através de projetos conceituais, o desenvolvimento de um sistema de separação água/óleo aprimorado, capaz de receber produção de um *manifold* ou de poços

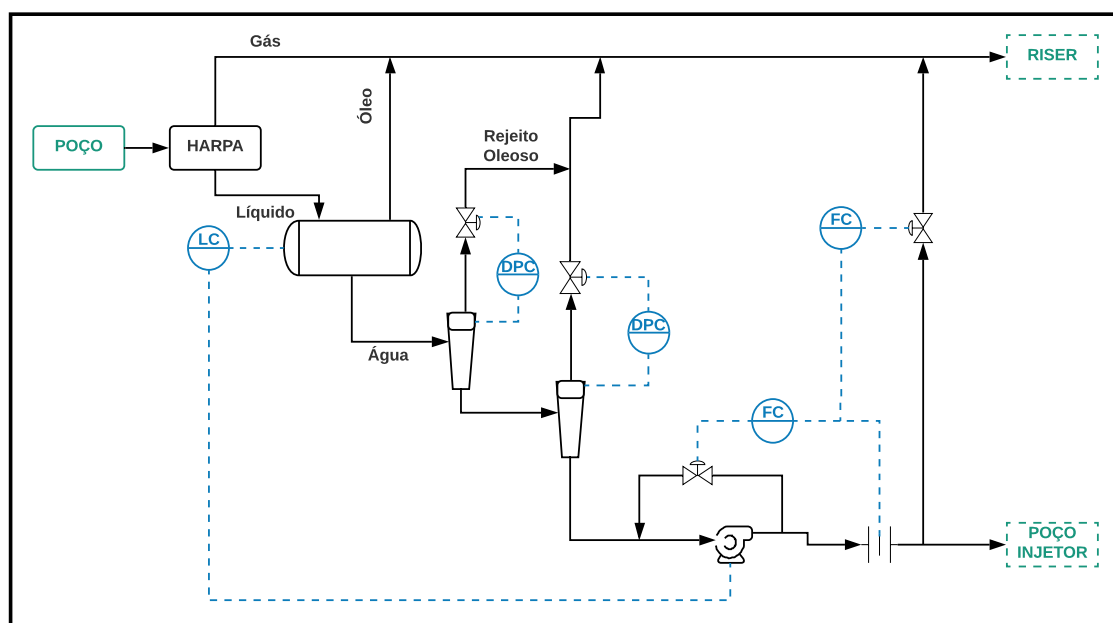


Figura 2.2: P&ID simplificado do projeto SSAO.

de alta capacidade. Diferentemente do SSAO pioneiro, foram consideradas tecnologias compactas de separação água-óleo com intuito de atender lâminas d'água mais profundas e uma maior vazão. As tecnologias avaliadas foram separadores tubulares, hidrociclones com capacidade de tratar alto teor de óleo e coalescedores eletrostáticos. O processo proposto consiste em um sistema de pré-separação gás/líquido, similar àquele adotado no SSAO com posterior remoção dos sólidos através de um ciclone. Para separação água/óleo foi proposto um separador tubular ou um hidrociclone especial capaz de separar grandes quantidades de óleo. A água separada nesse processo é então enviada para um separador eletrostático capaz de quebrar as emulsões favorecendo a separação entre a água e o óleo. O óleo segue para unidade de superfície demandando tratamento adicional para enquadrar o BS&W (*Basic sediment and water*). A água segue para um trem de hidrociclones e posteriormente para as bombas de reinjeção.

### 2.1.2 Separação Gás/Líquido

Assim como no processo submarino de separação água/óleo o processo de separação gás/líquido é capaz de elevar a produção de petróleo e aumentar o fator de recuperação do reservatório. Seu emprego está geralmente relacionado ao desenvolvimento da produção em reservatórios de baixa energia contendo óleos pesados e de elevada viscosidade, onde técnicas de elevação artificial são indicadas. A remoção da fase gasosa permite o emprego de bombas convencionais para fornecer energia ao líquido, garantindo seu escoamento até a superfície. Esse processo vem atraindo grande atenção da indústria *offshore* devido à sua vocação de desenvolver novos campos de petróleo onde a aplicação das tecnologias convencionais (*gas-lift*, bombeamento multifásico, etc.) podem levar a um projeto economicamente inviável.

DI SILVESTRO *et al.* (2011) e HANNISDAL *et al.* (2012) apresentaram uma revisão apontando as principais razões técnicas que fazem da separação submarina gás/líquido uma solução alternativa para o desenvolvimento da produção em águas profundas e ultraprofundas. A experiência da indústria *offshore* em águas profundas havia se concentrado em reservatórios Oligocênicos caracterizados por pressões elevadas e óleos leves o que permitiu a produção natural na fase de depleção. Por outro lado diversos reservatórios Miocênicos, de baixa energia e contendo óleos pesados e de alta viscosidade, encontram-se disponíveis para depleção. Estes reservatórios são considerados marginais e por isso não são priorizados, já que possuem baixo potencial de gerar uma receita líquida que justifique o seu investimento. O processo de separação submarina do gás associado e posterior bombeio submarino do líquido é visto como umas das soluções mais interessantes para o desenvolvimento desses campos marginais. Diversas características desse processo o tornam mais atrativos

em relação à tecnologia convencional:

- Maior eficiência de bombeio devido à utilização de bombas monofásicas em detrimento das bombas multifásicas;
- Minimização da instabilidade do fluxo (golfadas) após a separação;
- Redução da dimensão do separador primário na superfície;
- Redução da contra pressão nos poços aumentando o fator de recuperação do reservatório;
- Minimização do risco de formação de hidratos.
- Potencial de desenvolver campos marginais nos quais a aplicação da tecnologia convencional não seria possível.

Reservatórios em águas profundas de baixa energia requerem elevação artificial o que pode ser alcançado através de bombeio submarino ou *gas-lift*. A separação gás/líquido pode melhorar substancialmente a eficiência de bombeio através da redução e controle da quantidade de gás presente na corrente líquida. Em alguns casos a aplicação de *gas-lift* se torna proibitiva devido à já elevada quantidade de gás associado, o que pode potencializar o efeito JT. O resfriamento ocasionado pela expansão do gás ao longo do escoamento pode inviabilizar a aplicação de *gas-lift*, especialmente em grandes lâminas d'água e em reservatórios de baixa temperatura. A separação das fases também permite a estabilização do fluxo eliminando, em alguns casos, a necessidade de *slugs catchers*. O separador primário localizado na superfície pode ter uma menor dimensão já que grande parte da separação gás-líquido é realizada no leito marinho.

Uma das grandes vantagens associadas a essa concepção de separação submarina está relacionada à garantia de escoamento. O risco de formação de hidrato é mitigado. A remoção de água na linha de gás reduz substancialmente a necessidade de injeção de inibidores de hidrato. A remoção do gás da fase líquida reduz o efeito de resfriamento por expansão e provoca um deslocamento benéfico da curva de formação de hidrato, deslocando-a para esquerda na Figura 2.3. O emprego do PSS gás/líquido pode reduzir consideravelmente os custos associados à prevenção de formação de hidratos.

As tecnologias atualmente encontradas em instalações industriais podem ser divididas em três categorias (HANNISDAL *et al.*, 2012): Separador horizontal, BCS/Caisson e VASPS (*Vertical Anullar Separation and Pumping System*). As duas últimas são uma extensão da tecnologia GLCC (*Gas Liquid Cylindrical Cyclone*) e



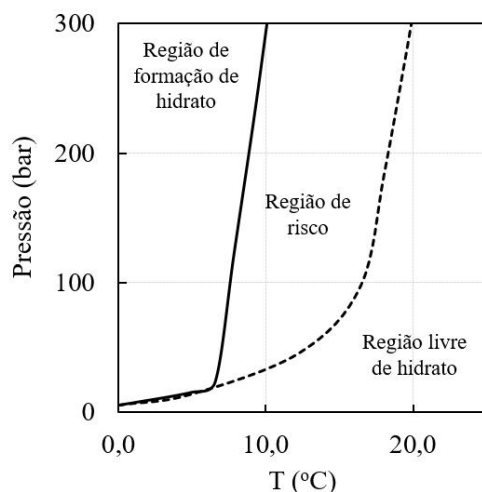


Figura 2.3: Curva típica de formação de hidrato.

se enquadram na categoria de separadores compactados. A adoção de sistemas compactos vai ao encontro da necessidade por sistemas submarinos modularizados, leves e que possam ser facilmente removidos para intervenção e manutenção, reduzindo os custos do projeto. Por outro lado, devido a sua capacitância reduzida e ao pequeno tempo de residência, os sistemas compactos tendem a apresentar baixo desempenho de separação e dificuldade para estabilizar regimes de fluxo transientes. Um grande esforço tem sido conduzido pela indústria e pela comunidade científica visando o desenvolvimento de separadores compactos de maior eficiência.

O GLCC já é conhecido na indústria do petróleo desde o início da década de 1990 e foi uma alternativa aos separadores *onshore* convencionais. Por ser um separador simples, compacto e leve, apresenta baixo custo de investimento e operacional. O GLCC consiste, basicamente, de uma tubulação vertical com alimentação tangencial, o que promove a formação de vórtices gerando uma força centrífuga. As duas fases são separadas pela diferença de densidade e pelo campo centrífugo. A fase mais densa escoar para o fundo enquanto o gás segue para o topo, conforme ilustrado na Figura 2.4 (GOMEZ *et al.*, 1999; KOUBA *et al.*, 2006).

A tecnologia BCS/Caisson foi adotada no desenvolvimento da produção em Parque das Conchas e Perdido. O *caisson* é um separador vertical de altura elevada (90 m) instalado em uma espécie de poço falso no leito marinho. Esse poço é responsável por promover a separação, garantir tempo de residência, estabilizar o fluxo e suportar a instalação da bomba centrífuga submersa (BCS). Analogamente ao GLCC, o *caisson* possui alimentação tangencial, favorecendo a criação de um campo de força centrífuga. O líquido se concentra no fundo do *caisson*, onde está situada a sucção da BCS, enquanto o gás segue para o topo (Figura 2.5).

A tecnologia VASPS é similar ao separador *caisson* e possui referência de instalação no campo de Marimbá. O VASPS possui uma espécie de hélice por onde

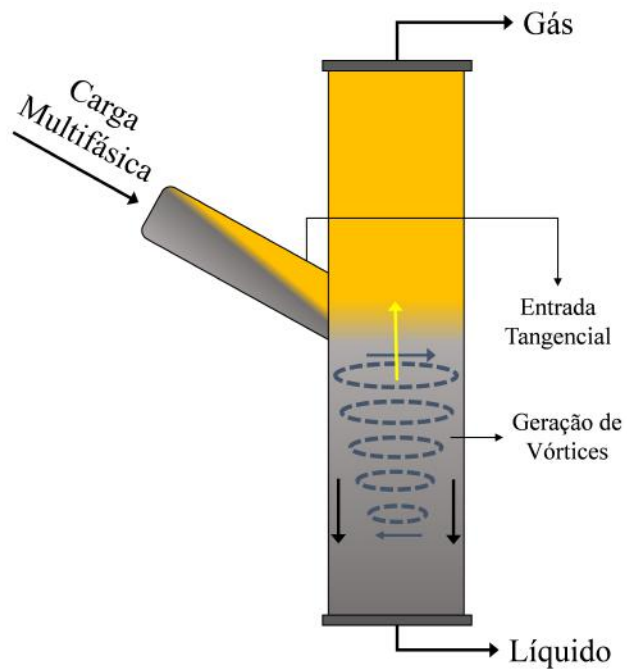


Figura 2.4: Representação esquemática do GLCC.

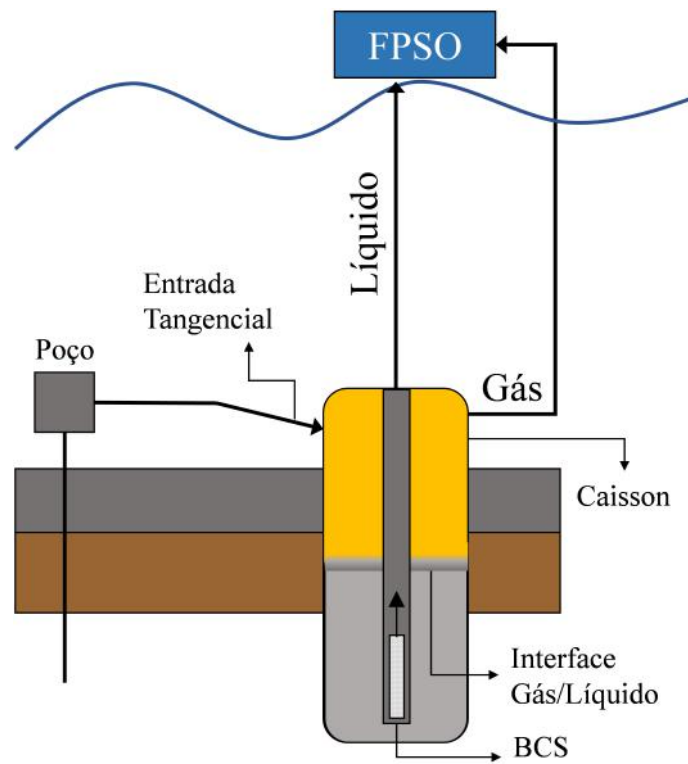


Figura 2.5: Representação esquemática BCS/Caisson.

a carga flui de cima para baixo no separador, esse interno é o responsável por promover a força centrífuga que viabiliza a separação. Inúmeros outros conceitos de separadores gás-líquido foram reportados na literatura científica e são brevemente descritos a seguir.

DI SILVESTRO *et al.* (2011) propuseram um separador vertical com múltiplos tubos (*Vertical Multi-Pipe Separator*). Cada tubo individual foi projetado como um GLCC e diversos internos foram testados, inclusive um sistema helicoidal similar ao VASPS para prevenir a formação de espuma. Os benefícios desse novo sistema estão relacionados à simplificação do processo de fabricação e à sua capacidade de operar sob altas pressões. Outras referências de separadores ciclônicos podem ser encontradas em TEE e VERBEEK (2009).

O CDS Gasunie<sup>TM</sup> (FMC, 2017) é uma marca registrada da TechnipFMC e seu princípio de funcionamento é similar ao do VASPS. Consiste de um vaso vertical compacto com entrada tangencial e geometria otimizada para separação gás-líquido. O CDS Gasunie<sup>TM</sup> foi desenvolvido inicialmente para atuar como um *scrubber*, tendo se tornado uma opção interessante para separação submarina gás/líquido.

FANTOFT *et al.* (2010) realizaram uma revisão dos separadores ciclônicos em linha e seu potencial de aplicação na indústria *offshore*. Esses separadores são altamente compactos e podem ser divididos em três grandes áreas de aplicação:

- DeGasser: remoção de gás em correntes predominantemente líquidas;
- DeLiquidiser: remoção de líquido em correntes predominantemente gasosas;
- PhaseSplitter: separação gás/líquido.

Os dois primeiros são capazes de remover até 99,5% da fase dispersa enquanto o último é capaz de gerar correntes gasosas e líquidas contendo apenas 1% da fase dispersa.

Um conceito de *slug catcher* submarino com múltiplos tubos e capaz de realizar a separação gás/líquido foi patenteado por GRENSTAD *et al.* (2008). O fluxo é distribuído em várias seções paralelas de tubos através de um *header*. Dessa forma, o fluxo é estratificado e o líquido segue para um *header* comum após passar por um vertedouro, o gás escapa por um *header* de gás. Nesta proposta a separação se dá exclusivamente por gravidade.

Mais recentemente KRISTIENSEN *et al.* (2016) apresentaram uma proposta que alia o conceito do GLCC à tecnologia DeLiquidiser/DeGasser, o CompactSep<sup>TM</sup>. A qualificação da tecnologia foi realizada pela Equinor em parceria com a Chevron, Petrobras, Total e TechnipFMC. O processo se mostrou altamente efetivo em alcançar a qualidade requerida, tanto na corrente líquida quanto na corrente gasosa em uma

variedade de cenários com diferentes vazões de alimentação. O sistema de controle implementado foi capaz de estabilizar o processo e garantir robustez mesmo em condições de fluxo intermitente, mostrando-se tolerante a golfadas. Durante a qualificação do CompactSep<sup>TM</sup>, a eficiência do controle clássico foi comparada à estratégia de controle avançado através da implementação de Controle Preditivo Multivariável, MPC. Ambas estratégias de controle foram capazes de estabilizar o processo apresentando desempenhos similares. Esse foi um dos trabalhos pioneiros onde estratégias de controle avançado foram implementadas em sistemas de separação submarina.

A Tabela 2.2 lista as principais referências de instalações industriais em que foram adotados sistemas submarinos para promover a separação gás/líquido. As características tecnológicas de cada projeto também estão resumidas nesta tabela.

Tabela 2.2: Projetos de Separação Submarina Gás/Líquido

Projeto (ano)	Operador / Localização	Tecnologia
Marimbá (2001)	Petrobras / Brasil	VASPS
BC-10 (2010)	Shell, Petrobras, ONGC/ Brasil	BCS/Caisson,
Perdido (2010)	Shell, BP, CVX/ Golfo do México	BSC/Caisson
Pazflor (2011)	Total/ Angola	Separador Gravitacional / Bombas Híbridas

### Marimbá:

Em 2001 foi instalado o primeiro sistema submarino de separação gás/líquido no Brasil. A Petrobras apostou na tecnologia VASPS que consiste de um vaso vertical compacto contendo um interno no formato de parafuso que imprime uma força centrífuga favorecendo a separação das fases. O princípio de separação é o campo gravitacional e centrífugo gerado pelo escoamento ciclônico. A carga é alimentada no topo do vaso e escoar em espiral, até a base do vaso. No fundo do vaso a fase líquida separada encontra a sucção de uma BCS e flui pelo centro até a linha de produção. Grande parte do gás é separada logo na entrada do vaso onde está localizada a câmara de expansão. A fração de gás que segue escoando com o líquido é separada pela força centrífuga gerada e escapa para o espaço anular através de uma junta existente no parafuso. O gás que se concentra no espaço anular escoar até a câmara de expansão e segue para a superfície naturalmente, enquanto o líquido é bombeado através da BCS localizada no centro do vaso (Figura 2.6). Por se tratar de um sistema compacto, o vaso opera com baixo tempo de residência, o

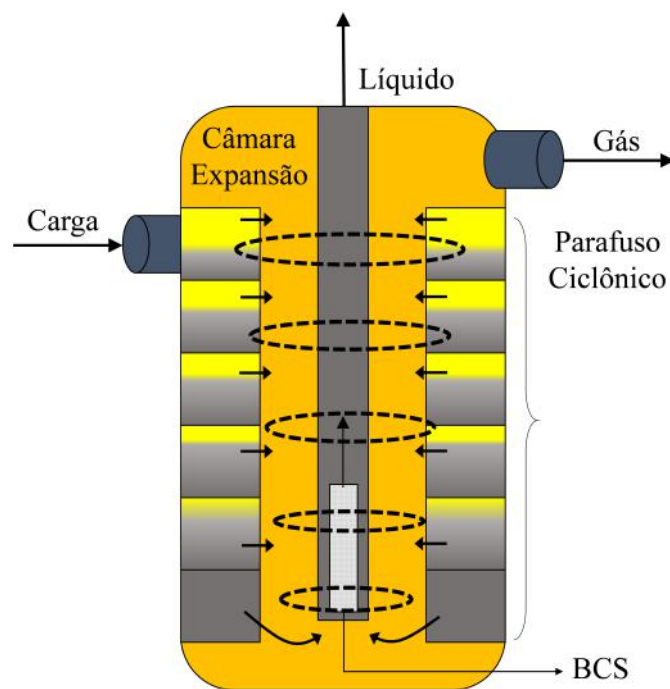


Figura 2.6: Corte vertical do VASPS enfatizando a presença do parafuso ciclônico, responsável pela geração do campo centrífugo.

que torna crítico o controle da eficiência da separação. É imprescindível garantir que a quantidade de gás carregado na corrente líquida não prejudique a operação da bomba assim como a presença de líquido na corrente gasosa não interfira no seu escoamento natural até a plataforma. Grande esforço foi realizado pela Petrobras para compreender o comportamento dos fluidos no interior dos vasos separador o que permitiu o desenvolvimento de modelos capazes de prever a eficiência de separação em função das características do óleo, principalmente da viscosidade. O VASPS foi instalado para produção do campo e Marimbá, localizado na Bacia de Campos. O petróleo desse campo possui densidade de  $29^{\circ}$  API e viscosidade na faixa de 7,6 a 14,3 cP. A pressão de operação foi de 8 a 12 bar e a temperatura de 40 a  $70^{\circ}$  C. Foi observado um aumento de produção de cerca de 30% após instalação do sistema (FIGUEIREDO *et al.*, 2006).

DO VALE *et al.* (2002) descreveram as etapas de instalação, operação e controle do VASPS. Reportaram que a principal variável de controle do separador era o nível da interface gás/líquido. Os objetivos de controle foram:

- Manter o nível em seu valor ótimo buscando maximizar a eficiência de separação;
- Manter o nível acima da entrada da BCS prevenindo danos à bomba pela presença de gás;
- Manter o nível abaixo da saída de gás prevenindo o carregamento de líquido e

consequente restrição de fluxo na linha de produção de gás.

O algoritmo de controle foi desenvolvido com três modos automáticos de operação. Atuação na rotação da BCS, atuação na posição da válvula *choke* na linha de líquido e atuação simultânea na bomba e na válvula. A tecnologia de radar foi empregada para detecção do nível e o sistema de controle foi especificado para manter uma banda de 3 m em torno do set-point.

### **Perdido:**

JU *et al.* (2010) fizeram um revisão dos principais aspectos relacionados ao desenvolvimento da produção dos campos da bacia de Perdido. A bacia de Perdido está localizada no golfo do México e é formada por três campos de petróleo situados em lâminas d'água que podem chegar a 3000 m. A elevada pressão hidrostática associada à baixa energia dos reservatórios exigem a aplicação de técnicas de elevação artificial para viabilizar a produção. O *gas-lift* não era uma opção devido a uma já elevada RGO o que aumentaria o efeito de resfriamento por expansão JT ao longo do *riser*. Além disso, as condições dos reservatórios e características do óleo favoreciam a formação de hidratos e deposição de parafinas o que afastou definitivamente a alternativa de *gas-lift*. Dentre as alternativas consideradas, o emprego de um sistema de separação submarino gás/líquido aliado a uma BCS mostrou-se técnica e economicamente superior. A tecnologia empregada em Perdido consiste de um separador GLCC que realiza a separação das duas fases e um caisson de 100 m inserido no leito marinho para retenção do líquido. A BCS é instalada no interior do caisson e é responsável por bombear o líquido separado para superfície enquanto o gás escoo naturalmente. Analogamente ao sistema VASPS, a filosofia de operação do GLCC foi minimizar a presença de gás na fase líquida garantindo uma boa eficiência na BCS. A bomba empregada foi projetada para tolerar uma quantidade moderada de gás na fase líquida, o que permitiu uma certa flexibilidade na eficiência da separação gás/líquido. O sistema de separação submarino demonstrou significativa redução da contra pressão nos reservatórios proporcionando altas taxas de produção.

### **Parque das conchas:**

A área de desenvolvimento Parque das Conchas está localizada no bloco BC-10 próximo à costa da cidade de Vitória a uma profundidade de cerca de 1800 m. O projeto é uma parceria da Shell (50%) com a Petrobras (35%) e ONGC<sup>2</sup> (15%). A área inclui três campos, Ostra (24° API), Abalona (44° API - condensado) e Argonauta B Oeste (16° API com alta viscosidade). Para os dois primeiros foi adotado o conceito de separação submarina gás/líquido seguida de bombeio para o campo Argonauta B Oeste onde foi utilizado um sistema inovador de bombeio no

---

<sup>2</sup>Petrolífera estatal indiana *Oil and Natural Gas Corporation*

qual as correntes separadas são recombinadas e enviadas para a superfície através de uma bomba multifásica. Devido à baixa energia do reservatório e à extensa lâmina d'água o campo de Ostra requeria elevação artificial para se alcançar taxas de produção econômicas. Assim como no projeto de Perdido, a tecnologia empregada foi a combinação BCS/Caisson. O conjunto Ostra/Abalona é produzido via quatro separadores *caisson* de onde o gás flui para um *manifold* e segue naturalmente até a superfície e o líquido é bombeado através de uma BCS. O óleo do campo B Oeste também foi produzido via separador caisson, para padronização do modo de produção, mas como apresentava menor viscosidade quando saturado com o gás optou-se por misturar as duas fases na sucção de uma bomba multifásica antes de enviar até a superfície (IYER *et al.*, 2010).

### **Plazfor:**

O desafio do projeto Pazflor foi produzir dois óleos de qualidades distintas em uma lâmina d'água superior a 1000 m. Um óleo leve, 35 a 38° API, e outro pesado, 22° API, com viscosidade de 3 a 10 cP. A garantia de escoamento era um fator crítico devido à baixa energia do reservatório, à elevada perda de carga ao longo do escoamento e ao potencial de formação de hidrato e acúmulo de areia. Uma bomba multifásica capaz de fornecer uma pressão diferencial de 50 bar foi empregada para produzir os fluidos dos campos do Pazflor. Essa tecnologia ainda não havia sido qualificada tecnicamente o que forçou a prospecção de novas tecnologias para viabilizar a produção. O emprego da separação submarina gás/óleo, para produção do óleo pesado, mostrou-se economicamente superior à alternativa de elevação artificial via *gas-lift* e bombeio submarino. Além de garantir maior eficiência na produção, foi possível reduzir o custo do projeto devido à otimização da planta na superfície:

- Menor demanda de capacidade de compressão (*gas-lift* desnecessário);
- Redução do sistema primário de separação (*slug catcher* desnecessário);
- Redução da demanda energética devido à maior eficiência da produção proporcionada pela elevação artificial.

O sistema foi processado para produzir 0,26 m<sup>3</sup>/s (140×10<sup>3</sup> bpd) de óleo e é composto de um vaso vertical (25 m de altura e 300 t) mais duas bombas híbridas localizadas nas linhas de produção. A orientação vertical do vaso foi escolhida por oferecer melhor gestão sob o manejo de areia no separador. A corrente líquida (óleo + água) é bombeada para superfície após a separação, enquanto a corrente gasosa segue naturalmente para o FPSO. As bombas empregadas combinam as tecnologias centrífuga e helico-axial em um sistema híbrido capaz de tolerar uma fração volumétrica de gás de até 15% proporcionando um diferencial de pressão de 100 bar

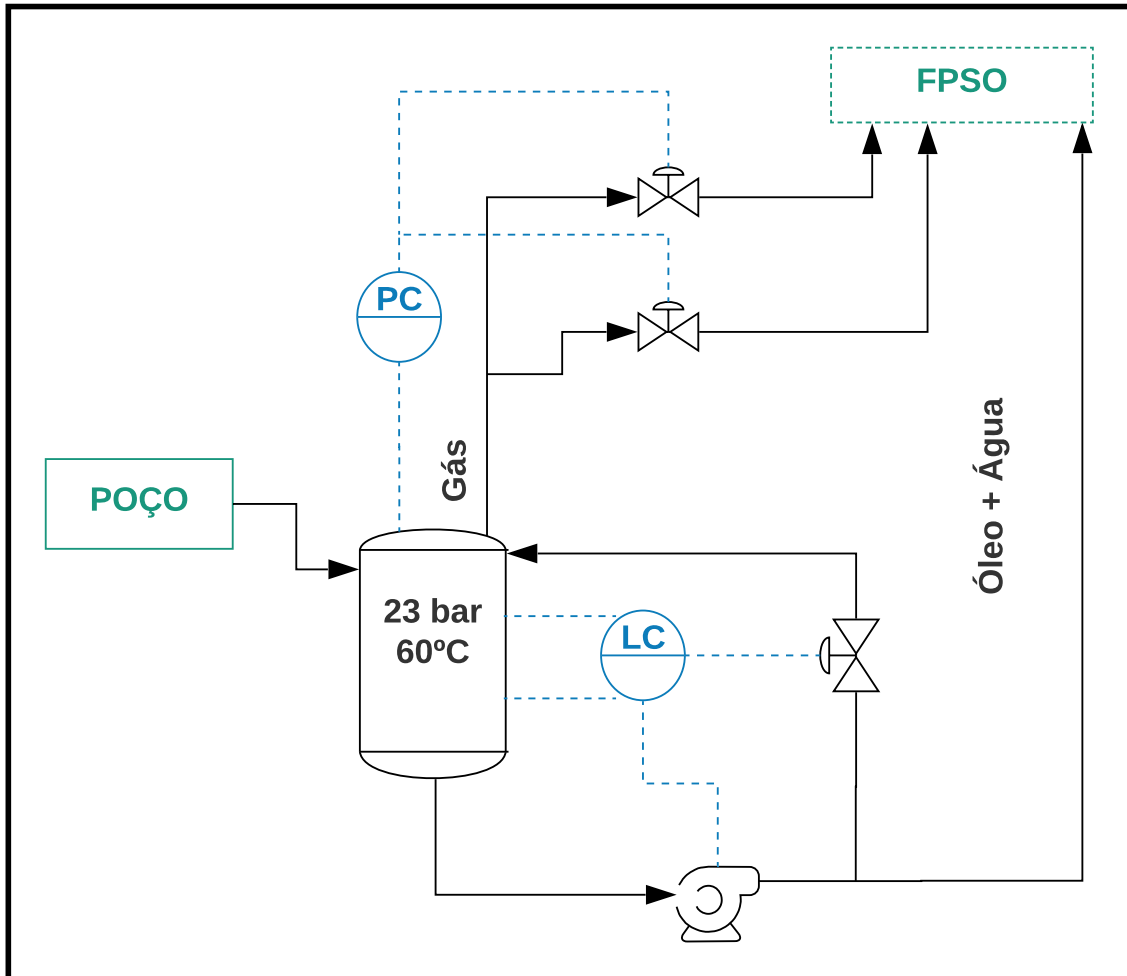


Figura 2.7: P&ID simplificado do separador Gás/Líquido adotado no projeto Pazflor.

e para uma vazão nominal de  $0,13 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $70 \times 10^3 \text{ bpd}$ ). A Figura 2.7 apresenta um esquema básico do processo adotado no projeto Pazflor (BON, 2009; BON *et al.*, 2012).

### 2.1.3 Separação Óleo/ $\text{CO}_2$

O processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$  tem o potencial de reduzir o custo de investimento e viabilizar o desenvolvimento da produção, especialmente, em campos de petróleo *offshore* contendo elevado teor de  $\text{CO}_2$ . Esse processo é visto como uma alternativa ao processo convencional de separação por permeação em membranas seguido de compressão na UEP. Aproveitando as características termodinâmicas nas condições de reservatório que garantem a coexistência de pelo menos duas fases em equilíbrio, uma fase densa rica em  $\text{CO}_2$  e uma fase oleosa, é possível conceber um processo que garanta tempo de residência suficiente para separar as duas fases por diferença de densidade. Ao remover parte do  $\text{CO}_2$  contido na mistura e reinjetá-lo diretamente no reservatório, evita-se que um grande volume de gás chegue à



plataforma, o que reduz significativamente a RGO do fluido a ser processado na UEP. As consequências diretas esperadas são:

- Incremento da taxa de produção;
- Elevação do fator de recuperação do reservatório;
- Redução da dimensão da planta de processamento de gás na UEP;
- Redução da demanda energética nos compressores de injeção devido ao aproveitamento da energia do fluido para reinjeção ainda nas condições de reservatório.
- Mitigação de riscos relacionados à garantia de escoamento.

Esses aspectos favorecem a elaboração de um projeto de maior rentabilidade frente à tecnologia convencional, sendo especialmente interessante para o desenvolvimento de alguns campos da área do Pré-Sal onde o teor molar de CO<sub>2</sub> pode superar 70%. Essa tecnologia encontra-se em um estágio inicial de desenvolvimento e não há referência de instalação industrial que a utilize. A Petrobras possui um pedido de patente do processo mas ainda é necessário continuar investindo em P&D (Pesquisa e Desenvolvimento). A viabilidade tecnologia do processo ainda deve ser demonstrada através de testes de validação em plantas piloto e em instalações industriais de pequeno e médio porte até seu pleno emprego em escala industrial. Nesta seção buscou-se realizar uma revisão do pedido de patente apresentado pela Petrobras. A patente foi depositada em 2014 com o seguinte título “Processo e sistema para remoção de dióxido de carbono em fase densa de corrente de petróleo” (PASSARELLI, 2017). A invenção possui o objetivo de viabilizar a criação de um processo inovador de separação do CO<sub>2</sub> presente em uma mistura de hidrocarbonetos com elevado teor de CO<sub>2</sub> que seja menos custosa e menos complexa no que concerne à natureza e à quantidade de equipamentos necessários à separação e que levem em conta as propriedades físico-químicas e termodinâmicas da referida mistura. Este objetivo é alcançado por intermédio do uso de um arranjo inovador de equipamentos que inclui um separador gravitacional de alta pressão, de modo a viabilizar a separação de duas fases imiscíveis. A fase mais leve é uma fase densa de massa específica superior a 200 kg/m<sup>3</sup>, que pode ser transferida, por meio de bomba, compressor ou uma combinação de ambos.

O inventor ressalta a relevância das grandes reservas de petróleo e gás natural do pré-sal, o que levou o Brasil a um posição relevante em termos de reservas mundiais de petróleo. Revela que muitos desafios ainda precisam ser superados para o pleno desenvolvimento da produção desses campos, salientando que os hidrocarbonetos produzidos no Pré-Sal apresentam elevada RGO e em alguns campos já

em produção a fração molar de CO<sub>2</sub> ultrapassa 30%. A abundante presença de CO<sub>2</sub> nesses campos fez com que as plantas de processamento de gás precisassem ser ampliadas aumentando sua complexidade e impactando diretamente no porte e no custo das embarcações. Os processos tipicamente empregados para separação do CO<sub>2</sub> envolvem: a absorção com aminas, a separação por permeação em membranas ou a adoção de processos criogênicos. Esses processos revelaram-se de maior custo e complexidade principalmente nos casos onde o teor de CO<sub>2</sub> é superior a 10%. Essa constatação evidencia a necessidade de se desenvolver novas soluções tecnológicas que permitam separar o CO<sub>2</sub> contido no fluido produzido e possam minimizar o volume de gás processado na plataforma e aumentar a produção de petróleo. A invenção propõe um processo alternativo de separação fundamentado nas características físico-químicas de misturas de hidrocarbonetos com elevado teor de CO<sub>2</sub>. Observou-se experimentalmente uma faixa de temperatura e pressão em que há a formação de duas fases imiscíveis:

- Uma fase rica em CO<sub>2</sub>, com massa específica semelhante àquelas de líquidos (superior a 200 kg/m<sup>3</sup>) e de baixa viscosidade (semelhante àquela encontrada em gases). Essa fase é denominada fase densa;
- Uma fase líquida oleosa rica em hidrocarbonetos.

Os ensaios experimentais foram conduzidos em célula de equilíbrio PVT contendo uma mistura de hidrocarboneto com teor de CO<sub>2</sub> da ordem de 70-80% mol e mantida a uma temperatura constante. O sistema foi pressurizado através de um pistão até que a mistura se tornasse completamente homogênea, apresentando uma única fase líquida. Em seguida o sistema foi despressurizado até que uma outra fase começasse a surgir. Foi observado o surgimento de ELLV a 20°C e 79 bar, e ao se reduzir a pressão até 72 bar apenas uma fase líquida em contato com uma fase vapor foi observada. Ensaios adicionais demonstraram que o tempo de contato necessário para promover a separação das fases é relativamente curto, podendo variar desde 1 s até 20 min, mas situando-se preferencialmente entre 1 a 10 min.

O diagrama de equilíbrio de fases P–T que ilustra esse comportamento de misturas contendo elevado teor de CO<sub>2</sub> e que está contido no depósito da patente, foi reproduzido na Figura 2.8. Os pontos experimentais confirmaram a possibilidade de duas fases coexistirem em equilíbrio (2P) ou até mesmo três fases (3P). Esses pontos delimitam o envelope de fases formado por uma região monofásica, uma região bifásica (ELL ou ELV) e uma pequena região trifásica (ELLV). O comportamento observado ratifica a possibilidade de se conduzir a separação de pelo menos duas fases imiscíveis em misturas ricas em CO<sub>2</sub>, bastando para isto utilizar um separador gravitacional operado à alta pressão. A fase rica em CO<sub>2</sub> mesmo quando presente

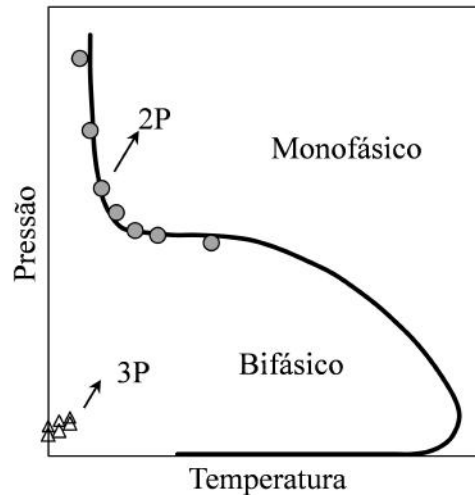


Figura 2.8: Diagrama P–T típico para misturas de hidrocarbonetos com alto teor de CO<sub>2</sub>. Fronteira do envelope bifásico (2P) e trifásico (3P).

em forma de vapor e submetida a pressões elevadas, apresenta massa específica elevada o que torna viável sua transferência via compressores ou bombas. O processo proposto é capaz de potencializar a produção em campos de petróleo com elevado teor de CO<sub>2</sub> permitindo ampliar a atratividade econômica dos empreendimentos.

PASSARELLI (2017) elucida que o processo deve ser realizado sob temperatura e pressão controlados por meio de sistemas de controle adequados e seus valores devem ser definidos de forma a maximizar a produção do líquido rico em hidrocarboneto. A pressão de operação do separador gravitacional deve se situar na faixa de 80 a 300 bar e a temperatura na faixa de 4 a 80°C. É necessário proporcionar um tempo de residência adequado e suficiente para permitir a formação de duas fases imiscíveis, a fase densa rica em CO<sub>2</sub> é removida pelo topo do separador enquanto a fase oleosa é removida pelo fundo. O pedido de patente contempla a possibilidade de realizar a separação de água e sedimentos, originárias do reservatório, com o auxílio de dispositivos ciclônicos e equipamentos auxiliares. O processo de separação pode ser empregado em instalações submarinas, na planta de processamento na superfície de um FPSO e até mesmo em projetos *onshore*. A corrente densa pode ser destinada por meio de bombas e compressores para reinjeção no próprio reservatório ou em reservatórios vizinhos, contribuindo para aumentar o fator de recuperação. Essa corrente pode ainda ser destinada para um sistema de processamento para recuperação do CO<sub>2</sub> e posterior comercialização. Trocadores de calor podem ser empregados para reduzir a temperatura da corrente densa, elevando sua massa específica e aumentando conseqüentemente a eficiência de bombeamento. Para ajustar a temperatura ótima de separação (maior teor de CO<sub>2</sub> na fase densa aliado a maior produção do líquido rico em hidrocarbonetos), trocadores de calor também podem ser inseridos a montante do separador gravitacional. A corrente de fundo, contendo

a fase rica em hidrocarbonetos e eventualmente água, podem ser enviados para um sistema complementar de separação água-óleo.

O autor propõe ainda três outros possíveis arranjos (denominados A,B e C) para o processo submarino. Esses arranjos correspondem basicamente a concatenações de separadores gravitacionais em série visando aumentar a eficiência global de separação. No arranjo A a fase densa, removida no topo do primeiro separador gravitacional, é enviada para um segundo separador que, operado em condições de temperatura e pressão adequadas, promove um refinamento da separação entre a fase oleosa e fase densa. O arranjo B difere do arranjo A quanto a localização do segundo separador, nesse arranjo o segundo equipamento de separação recebe a corrente oleosa removida no fundo do primeiro separador e, em condições adequadas de pressão e temperatura, garante o surgimento e separação de uma nova fase densa. O arranjo C é uma combinação dos arranjos A e B.

PASSARELLI (2017) ainda apresenta um exemplo de aplicação do processo proposto. Esse exemplo é uma referência relevante para compreensão das condições operacionais típicas em que uma fase densa coexiste com uma fase oleosa. O exemplo ilustra a produção de um campo contendo de 30 a 90% mol de CO<sub>2</sub>. A corrente chega ao separador gravitacional em uma temperatura de 35°C e 120 bar de pressão (condição que maximiza a produção de fase oleosa). Nessa condição, a fase densa representa 70 a 95% do volume total da mistura e contém 70 a 90% mol de CO<sub>2</sub>. A fase oleosa representa 5 a 30% do volume total e contém 30 a 60% mol de CO<sub>2</sub>. A estabilidade e velocidade de separação foram comprovadas submetendo o sistema a uma agitação mecânica. Após esse processo de dispersão da fase densa na fase oleosa, foi comprovado que após um curto intervalo de tempo foi possível identificar interface entre as duas fases.

## 2.2 Controle e Confiabilidade em Processos Submarinos

O controle dos equipamentos e processos submarinos é um aspecto relevante e está diretamente associado aos tópicos de segurança de processo. As severas consequências associadas aos eventos perigosos, a maior probabilidade de falha dos sistemas de controle e segurança, e o surgimento de novos cenários de risco aumentam a criticidade das operações submarinas.

KIM *et al.* (2016) avaliaram as lacunas existentes no controle e segurança de processos submarinos. Os autores salientaram que esses processos estão expostos a condições operacionais e riscos diferentes daqueles encontrados em uma plataforma. No entanto, a ausência de normas e diretrizes específicas para implementação de

sistemas de segurança e controle no ambiente submarino podem levar a soluções de projeto custosas e de alta complexidade.

Os componentes do sistemas submarinos são propensos a degradação e falhas não esperadas. Embora sejam projetados adequadamente para o ambiente submarino, as severas condições a que estão submetidos e a dificuldade de manutenção, associada ao elevado custo de intervenção, aumentam o risco de falha. Esse tipo de evento exige paradas não programadas do processo para realização de manutenções corretivas, levando a significativas perdas de produção. Para mitigar os riscos associados à indisponibilidade desses equipamentos e evitar as suas consequências, é necessário que políticas de manutenção apropriadas, baseadas no monitoramento do sistema, podem ser empregadas. Esse procedimento evita rotinas desnecessárias de manutenção e diagnóstico de falhas e foca em realizar intervenções apenas quando há evidência de deteriorações severas dos equipamentos (ZHANG *et al.*, 2017a).

ZHANG *et al.* (2017b) propuseram uma abordagem, baseada em rede bayesiana, para quantificar a confiabilidade dos sistemas de segurança no processamento submarino. As características particulares desses sistemas e as incertezas envolvidas exigem o desenvolvimento de novos modelos com capacidade de determinar adequadamente sua confiabilidade. Os sistemas submarinos estão mais susceptíveis a operar em modo degradado quando comparado aos sistemas da plataforma, já que nesses sistemas existe uma maior dificuldade para manutenção e procedimentos de prevenção de falhas devido a limitação de acesso. Em relação as incertezas, elas estão associadas ao conhecimento limitado das novas tecnologias e dos modos de operação dos processos no ambiente submarino. A falta de dados históricos de taxas e modos de falha, e as incertezas associadas ao próprio modelo de confiabilidade são questões que devem ser adequadamente endereçadas ainda nas fases iniciais, evitando o desenvolvimento de projetos demasiadamente conservativos. Foi demonstrado que abordagem bayesiana é particularmente adequada para modelagem da confiabilidade de sistemas submarinos, devido a sua habilidade de lidar com incertezas e a sua capacidade de representar sistemas que operem em modo degradado.

A adoção de métodos de controle avançado, como o MPC, pode ser particularmente interessante para mitigar os riscos envolvidos no processamento submarino. A estrutura típica existente no controle preditivo permite aliar critérios de confiabilidade e considerações operacionais à ação de controle ótima. Além disso, os diversos tipos de incertezas associados aos processos submarinos podem ser apropriadamente endereçados em uma formulação de MPC robusto. A estrutura do MPC baseada no modelo do processo e a sua habilidade em lidar com restrições multivariáveis, permite, por exemplo, ajustar as variáveis de entrada (de decisão) de modo a garantir que um determinado critério de confiabilidade/segurança não seja violado. VERHEYLEWEGHEN e JASCHKE (2017) utilizaram uma estru-

tura do tipo NMPC (*Non-Linear Model Predictive Control*) robusto para otimizar a produção de hidrocarbonetos enquanto previne paradas não programadas devido a ocorrência de falhas prematuras nos equipamentos do processo. Essa abordagem foi empregada para maximizar o VPL da produção de gás em um processo de compressão submarina. A continuidade operacional da planta é assegurada ao garantir que uma restrição associada a confiabilidade do compressor não seja violada. Nesse estudo foram associadas incertezas aos parâmetros que definem o critério de confiabilidade. E esse critério foi incorporada a formulação do NMPC robusto na forma de uma restrição. IVO (2018) avaliou o desempenho da abordagem NMPC robusto (min-max e multi-estágio) em um processo de compressão submarina sujeito à incertezas nas variáveis de perturbação. Um critério de confiabilidade foi incorporado à estrutura do NMPC a fim de garantir que o compressor permanecesse em uma região operacionalmente segura, prevenindo a ocorrência de *surge*. Novamente foi demonstrado que os aspectos de confiabilidade e incerteza dos processos submarinos podem ser naturalmente incorporados à formulação do MPC, através da inclusão de restrições.

## 2.3 Equilíbrio de Fases

Historicamente o desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao equilíbrio termodinâmico entre CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos teve como principal estímulo a necessidade de aprimoramento das técnicas de recuperação secundária e terciária, EOR (*enhanced oil recovery*), em reservatórios de petróleo de baixa energia. Verificou-se que a injeção de CO<sub>2</sub> no reservatório através de poços injetores, além de possibilitar a manutenção da pressão do reservatório, também era capaz de alterar as propriedades de escoamento do óleo. Em condições de alta pressão a presença do CO<sub>2</sub> no reservatório atua extraindo frações do óleo contido nos poros da rocha, além de reduzir a tensão interfacial e a viscosidade do óleo, elevando a eficiência da produção. Foi a necessidade de se aprofundar o conhecimento nessa área e de se encontrar evidências para elucidar o mecanismo de atuação do CO<sub>2</sub> nos métodos de recuperação que originaram as primeiras pesquisas de equilíbrio de fases em misturas de hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>.

Misturas de CO<sub>2</sub> e óleo apresentam equilíbrio de fases complexo com a coexistência de múltiplas fases (fenômeno usualmente observado em soluções sólidas). Equilíbrio de fase líquido-vapor (ELV), líquido-líquido (EL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>) e líquido-líquido-vapor (EL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>V) foram observados em diversos trabalhos científicos. Algumas publicações relatam ainda o surgimento de uma fase sólida relacionada à precipitação de asfaltenos. Geralmente o surgimento de mais de uma fase líquida em equilíbrio ocorre em temperaturas baixas e próximas à temperatura crítica do CO<sub>2</sub> (31°C).

Desde os anos 50 do século XX já se havia observado que misturas de hidrocarbonetos contendo CO<sub>2</sub> apresentam comportamento de fases complexo com possibilidade de coexistência de diversas fases estáveis em equilíbrio. Esse comportamento foi relatado por uma gama de pesquisadores que observaram a existência de equilíbrio líquido-líquido nestes sistemas (MELDRUM AH, 1955). Mas foi só durante os anos 70 que as características do equilíbrio termodinâmico foram associadas aos mecanismos, até então propostos, para explicar o fenômeno de recuperação de óleo residual através da injeção de CO<sub>2</sub>.

### 2.3.1 Óleo/CO<sub>2</sub>

HUANG *et al.* (1974) avaliaram o equilíbrio de fases em misturas contendo CO<sub>2</sub> e o óleo West Texas (WT) a uma temperatura de 32,2°C. O óleo WT é um óleo leve, 36° API, e foi reconstituído através da adição sintética de sua fração leve. Uma mudança substancial no comportamento de fases foi observado quando a composição global de CO<sub>2</sub> foi superior a 70% mol. Abaixo desta composição a mistura apresentou apenas equilíbrio líquido-vapor e em pressões superiores ao ponto de bolha houve condensação total da fase vapor formando uma única fase líquida. Os pontos de bolha reportados foram na faixa de 32 a 82 bar. Para concentrações elevadas de CO<sub>2</sub> (77,8% mol) e altas pressões, a mistura apresentou a coexistência de duas fases líquidas, uma fase oleosa e uma outra rica em CO<sub>2</sub>. Com a redução gradativa da pressão houve o surgimento de uma fase vapor a 75,15 bar, caracterizando um ponto de bolha do ELLV. Na pressão de 68 bar a fase líquida rica em CO<sub>2</sub> desapareceu completamente, permanecendo apenas uma fase líquida e outra vapor. Nesse ponto o volume ocupado pela fase oleosa alcançou seu máximo. Isso significa que, para misturas contendo elevado teor de CO<sub>2</sub>, a despressurização do sistema favorece, inicialmente, a formação de uma fase vapor a partir da vaporização da fase líquida rica em CO<sub>2</sub> e apenas quando essa fase está completamente vaporizada é que a fase oleosa passa a vaporizar. A imiscibilidade entre as duas fases líquidas não foi afetada pelo aumento de temperatura e pressão até 93°C e 138 bar respectivamente. A miscibilidade foi observada apenas quando propano foi adicionado ao sistema, indicando que o enriquecimento da mistura com esse componente altera o equilíbrio de fases favorecendo a miscibilidade das fases líquidas. A Figura 2.9 é uma reprodução autoral dos resultados publicados por HUANG *et al.* (1974) e ilustra as características do equilíbrio de fases discutidas. Nela está representado o diagrama de fases pseudo-binário  $P-z_{CO_2}$  para o sistema CO<sub>2</sub>/WT, em que L<sub>1</sub> representa a fase líquida oleosa, L<sub>2</sub> representa a fase líquida rica em CO<sub>2</sub> e V a fase vapor. Note que a fase L<sub>2</sub> possui afinidade pelos componentes mais leves presentes no óleo, o que demonstra a capacidade do CO<sub>2</sub> de extrair hidrocarbonetos contidos nos poros do

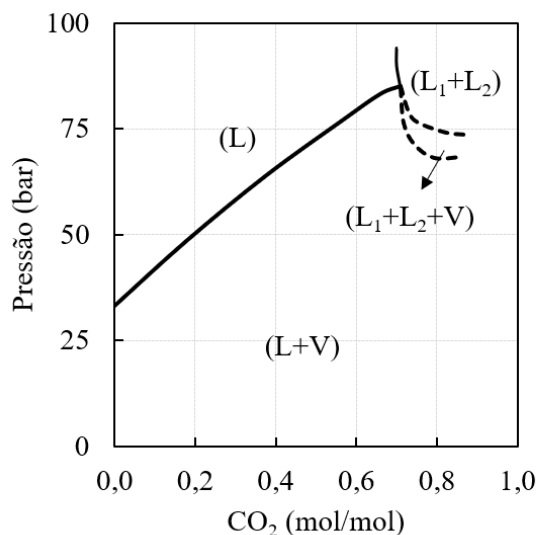


Figura 2.9: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  para mistura  $\text{CO}_2/\text{WT}$  a  $32,2^\circ\text{C}$  (HUANG *et al.*, 1974).

reservatório. A Tabela 2.3 apresenta a composição molar do óleo WT caracterizado e da fase líquida rica em  $\text{CO}_2$  ( $L_2$ ) em uma região ELL. Essa fase apresentou fração molar de  $\text{CO}_2$  de cerca de 90%.

SHELTON *et al.* (1977) também observaram o fenômeno de equilíbrio líquido-líquido em misturas de óleo com alto teor de  $\text{CO}_2$ . Nesse trabalho foi avaliado o equilíbrio de fases para misturas do óleo WT reconstituído (denominado óleo B) a  $34,44^\circ\text{C}$  com composição molar de  $\text{CO}_2$  variando entre 59% e 95%. Verificou-se a formação de duas fases líquidas para misturas contendo teor de  $\text{CO}_2$  a 78% mol e pressões superiores a 82,74 bar. Essas duas fases coexistiram mesmo em pressões tão elevadas quanto 620,53 bar. Para misturas contendo menor teor de  $\text{CO}_2$  (72 mol%),

Tabela 2.3: Composição molar óleo WT e da fase  $L_2$ .

Componentes	Óleo WT Reconstituído	$L_2^{(*)}$
$\text{CO}_2$	0	89,7
$C_1$	13	2,4
$C_2$	5,25	1,2
$C_3$	6,35	1,5
$C_4$	5,26	1,1
$C_5$	6,26	1,3
$C_6$	5,96	0,3
$C_{7+}$	57,92	2,5

(\*)  $T = 32,2^\circ\text{C}$ ,  $P = 86,2\text{ bar}$  e  $z_{\text{CO}_2} = 0,778$ .



o aumento da pressão levou à miscibilidade das duas fases líquidas. Essas misturas apresentaram ponto de orvalho a partir do qual as duas fases líquidas colapsaram e uma única fase líquida foi observada. Os pontos de orvalho reportados variaram de 89,6 bar a 345 bar sendo tanto maior quanto maior o teor de  $\text{CO}_2$ .

Os autores concluíram que para frações molares de  $\text{CO}_2$  inferiores a 56% não era esperado o surgimento de mais de uma fase líquida em equilíbrio. Foi observado ainda uma pequena região de equilíbrio trifásico (ELLV) com coexistência de 3 fases em equilíbrio: a fase oleosa, a fase líquida rica em  $\text{CO}_2$  e a fase vapor. Em pressões superiores a 82,74 bar e composição global de  $\text{CO}_2$  de 79% a redução da pressão levou a um aumento de volume da fase oleosa em detrimento da fase rica em  $\text{CO}_2$ . Esse fato pode ser atribuído à migração de parte dos HCs (hidrocarbonetos) presentes na fase  $L_2$  para a fase  $L_1$ , evidenciando a influência da pressão sobre a solubilidade dos HCs na fase rica em  $\text{CO}_2$ . A fase vapor surgiu apenas quando a pressão atingiu 82,74 bar e a consequente redução de pressão levou a uma elevação abrupta do volume da fase vapor em detrimento da fase líquida rica em  $\text{CO}_2$ . A fase líquida rica em  $\text{CO}_2$  desapareceu quando a pressão atingiu 77,57 bar.

A Figura 2.10 ilustra o comportamento do equilíbrio de fases para a mistura  $\text{CO}_2/\text{WT}$  a  $34,44^\circ\text{C}$ . Trata-se de um diagrama pseudo-binário  $P-z_{\text{CO}_2}$ , reproduzido a partir dos resultados publicados por SHELTON *et al.* (1977). A Tabela 2.4 contém a composição molar do óleo reconstituído e das fases em equilíbrio em uma região ELLV. A fase vapor apresentou teor de  $\text{CO}_2$  ligeiramente superior ao da fase  $L_2$ . Observando com cuidado a composição de ambas as fases ( $V$  e  $L_2$ ) é possível afirmar que a fase líquida possui maior afinidade pelos HCs em relação a fase vapor, exceto no caso do metano que aparece em grande proporção na fase vapor. Essa afinidade

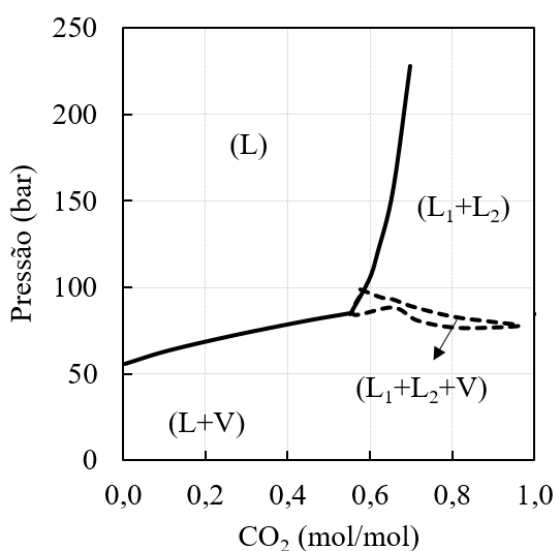


Figura 2.10: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  para mistura  $\text{CO}_2/\text{WT}$  a  $34,44^\circ\text{C}$  (SHELTON *et al.*, 1977).

Tabela 2.4: Composição molar do óleo WT e das fases L<sub>2</sub>, L<sub>1</sub> e V.

Componentes	Óleo WT Reconstituído	L <sub>2</sub> <sup>(*)</sup>	L <sub>1</sub> <sup>(*)</sup>	V <sup>(*)</sup>
N <sub>2</sub>	0,48	0,10	0	0,25
CO <sub>2</sub>	0,11	87,97	59,45	89,87
C <sub>1</sub>	16,30	3,82	3,01	6,98
C <sub>2</sub>	4,03	1,25	1,46	1,19
C <sub>3</sub>	2,97	0,66	0,96	0,42
<i>i</i> -C <sub>4</sub>	0,36	0,09	0,11	0,05
<i>n</i> -C <sub>4</sub>	3,29	0,61	1,07	0,30
<i>i</i> -C <sub>5</sub>	1,58	0,25	0,49	0,11
<i>n</i> -C <sub>5</sub>	2,15	0,33	0,57	0,12
C <sub>6</sub>	3,32	0,87	0,44	0,23
C <sub>7+</sub>	65,41	4,05	32,46	0,48

<sup>(\*)</sup>  $T = 34,4^\circ\text{C}$ ,  $P = 81,6$  bar e  $z_{\text{CO}_2} = 0,7895$ .

relativa é tanto maior quanto menor for a volatilidade do HC, como pode ser visto na Figura 2.11. Nela é apresentado um gráfico da razão entre a fração molar ( $x_i$ ) do componente  $i$  na fase L<sub>2</sub> e na fase vapor (Eq. 2.1) em ordem crescente de volatilidade do hidrocarboneto.

$$K_i^{V,L_2} = \frac{x_i^{L_2}}{x_i^V} \quad (2.1)$$

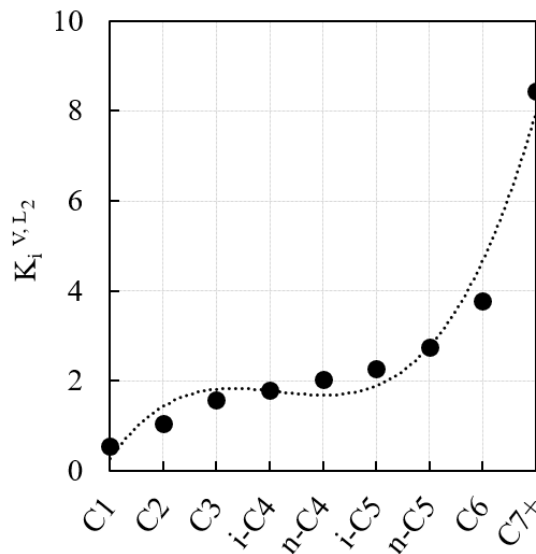


Figura 2.11: Solubilidade relativa ( $K_i^{V,L_2}$ ) dos HCs em função do número de carbono.

A capacidade da fase  $L_2$  de extrair frações pesadas de HC é um inconveniente no processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$ , já que uma fração considerável de HC seguiria pela linha de injeção.

METCALFE *et al.* (1979) foram pioneiros em relacionar as particularidades do equilíbrio de fases aos mecanismos até então propostos para descrever a recuperação de petróleo pelo método de injeção de  $\text{CO}_2$ . Os dois mecanismos existentes foram associados à possibilidade de surgimento de dois tipos distintos de diagrama de fases em misturas contendo hidrocarbonetos e  $\text{CO}_2$ . METCALFE *et al.* (1979) classificaram o primeiro tipo como aquele em que apenas uma fase líquida, oleosa, coexiste com uma fase vapor. Esse tipo é caracterizado por uma composição máxima de  $\text{CO}_2$  contida no intervalo  $60\% \leq z_{\text{CO}_2} \leq 80\%$ . A experiência acumulada havia demonstrado que esse tipo de comportamento de fases é esperado para temperaturas superiores a  $48,85^\circ\text{C}$ . Esse diagrama está ilustrado qualitativamente na Figura 2.12. O ponto crítico (C) é caracterizado pela intersecção entre a curva de ponto de bolha e a curva de ponto de orvalho. No outro tipo de diagrama (Figura 2.13), a região líquido-vapor está presente, mas regiões de equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor ocorrem também. Os autores relataram não haver evidências experimentais de um ponto crítico líquido-vapor mas caso existisse seria em composições de  $\text{CO}_2$  superiores a 99%. Mais tarde um trabalho publicado por ORR JR *et al.* (1984) iria tratar exaustivamente dos fenômenos observados nesses diagramas de fases caracterizando melhor as diversas curvas de saturação existentes entre as regiões de equilíbrio.

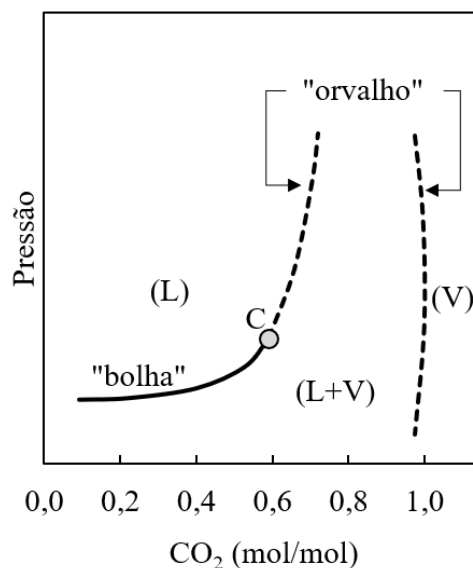


Figura 2.12: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  contendo apenas ELV.

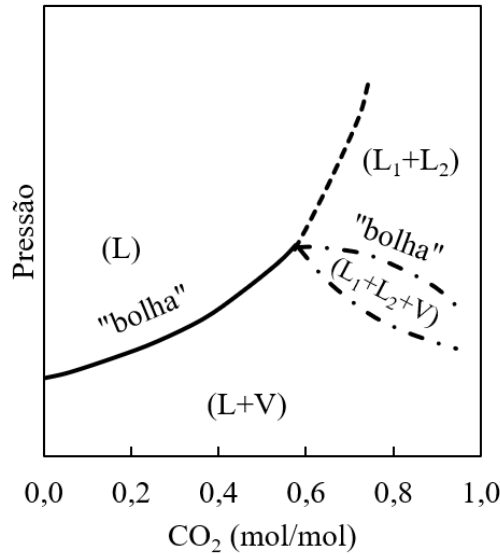


Figura 2.13: Diagrama  $P-z_{CO_2}$  contendo ELLV.

ORR JR *et al.* (1981) fizeram um levantamento de diversos estudos em que se pretendia avaliar o equilíbrio de fases em misturas contendo óleo e  $CO_2$ . Observaram que em todos aqueles cuja temperatura havia sido superior a  $50^\circ C$  uma única região de equilíbrio, ELV, foi verificada experimentalmente. Apenas nos casos em que a temperatura foi inferior a  $50^\circ C$  houve a coexistência de duas fases líquidas em equilíbrio. Essa gama de trabalhos está resumida na Tabela 2.5. Alguns desses trabalhos já foram discutidos anteriormente como é o caso de HUANG *et al.* (1974) e SHELTON *et al.* (1977). ORR JR *et al.* (1981) desenvolveram experimentos de

Tabela 2.5: Estudos de equilíbrio de fase Óleo/ $CO_2$ .

Referência	Óleo	Temperatura ( $^\circ C$ )	Fases Observadas
ORR JR <i>et al.</i> (1981)	Maljamar	32,22	$L_1L_2V$
HUANG <i>et al.</i> (1974)	West Texas	32,22	$L_1L_2V$
SHELTON <i>et al.</i> (1977)	B	34,44	$L_1L_2V$
GARDNER <i>et al.</i> (1981)	Wasson	40,56	$L_1L_2V$
RATHMELL <i>et al.</i> (1971)	A	42,78	$L_1L_2V$
SIMON <i>et al.</i> (1978)	A	54,44	LV
GRAUE <i>et al.</i> (1981)	Rangely	71,11	LV
PETERSON (1978)	Painter	73,33	LV
RATHMELL <i>et al.</i> (1971)	C	85,55	LV
PERRY e WATTS (1980)	Weeks Island	107,22	LV
SIMON <i>et al.</i> (1978)	B	123,89	LV

equilíbrio de fases para misturas entre o  $\text{CO}_2$  e um óleo morto (sem sua fração mais leve,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) do campo de Maljamar. Este é um óleo originalmente rico em hidrocarbonetos leves, cerca de 85% de sua composição molar é formada por HCs na faixa de  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ . Os experimentos foram conduzidos a  $32,2^\circ\text{C}$ . Para valores de composição global de  $\text{CO}_2$  inferiores a 80 mol% foi observado ELV apenas. Acima dessa composição e em pressões moderadas ( $> 70$  bar), a coexistência de duas fases líquidas em equilíbrio passou a ser verificada. As duas fases líquidas permaneceram em equilíbrio, sem que fosse observado o colapso de uma das fases, mesmo em pressões tão elevadas quanto 275,8 bar. Essa constatação caracteriza uma imiscibilidade entre as duas fases líquidas. Com a redução gradual da pressão, a fase líquida passou a transformar-se em fase vapor. A coexistência de duas fases líquidas e uma fase vapor se deu em um intervalo curto de pressão. Foi observado que a pressão que caracteriza o início do surgimento da fase vapor (ponto de bolha) na região LLV é tanto maior quanto maior for a composição global de  $\text{CO}_2$  na mistura. Outros autores, (HUANG *et al.*, 1974), (SHELTON *et al.*, 1977) e (GARDNER *et al.*, 1981) observaram um efeito contrário, isto é, redução da pressão de bolha na região LLV com o aumento da composição global de  $\text{CO}_2$ . A Figura 2.14 é uma reprodução autoral dos resultados publicados por ORR JR *et al.* (1981) e ilustra o comportamento de fases observado. Os autores ainda mediram a massa específica e a viscosidade das fases líquidas em equilíbrio e concluíram que as fases líquidas apresentam densidades muito próximas umas das outras. Os hidrocarbonetos extraídos podem aumentar substancialmente a viscosidade da fase rica em  $\text{CO}_2$ , enquanto o  $\text{CO}_2$  dissolvido reduz a viscosidade dos hidrocarbonetos remanescente na fase oleosa. O efeito da presença de frações leves do petróleo no equilíbrio de fases também

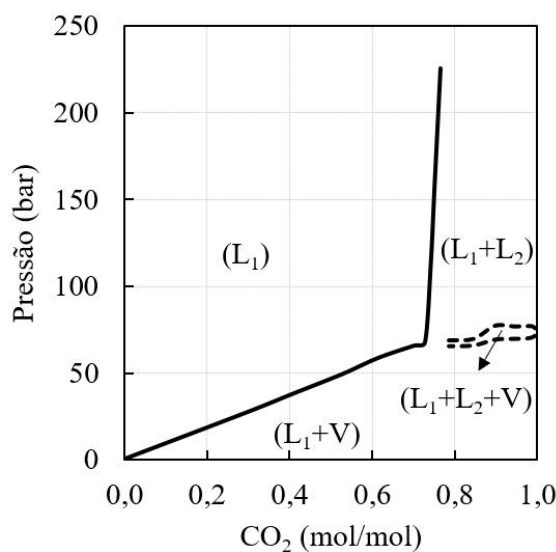


Figura 2.14: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  para mistura  $\text{CO}_2$ /Maljamar a  $32,2^\circ\text{C}$  (ORR JR *et al.*, 1981).

foram demonstrados. Para isso compararam o comportamento do óleo morto com o óleo reconstituído de sua fração leve. Na região de equilíbrio líquido-líquido, quanto maior a pressão, menor o volume observado da fase rica em CO<sub>2</sub> para o óleo morto. Já para o óleo reconstituído foi a fase oleosa que passou a ter seu volume reduzido em detrimento da fase rica em CO<sub>2</sub>. Além disso, a pressão do ponto de bolha na região ELLV cresce com a composição global de CO<sub>2</sub> para o óleo morto, enquanto que para o óleo reconstituído essa pressão diminuiu. A presença de hidrocarbonetos leves no óleo afeta significativamente o equilíbrio de fases. Os pesquisadores buscaram explicar esse efeito a partir do comportamento já observado em misturas simples entre HCs e CO<sub>2</sub>. O emprego de diagramas pseudo-ternários contendo o CO<sub>2</sub>, a fração leve e a fração pesada do óleo se mostrou satisfatório para elucidar o comportamento complexo do equilíbrio de fases. Algumas das conclusões reportadas estão reproduzidas a seguir:

- A ocorrência de ELLV e ELL em misturas óleo/CO<sub>2</sub> é consistente com o comportamento observado em misturas binárias e ternárias de CO<sub>2</sub> e alcanos em temperaturas não muito acima da temperatura crítica do CO<sub>2</sub> (31,10°C);
- O CO<sub>2</sub> apresenta imiscibilidade líquido-líquido com hidrocarbonetos mais pesados do que C<sub>13</sub> em temperatura superior a 31°C;
- Como todo óleo contém quantidades substanciais de componentes mais pesados do que C<sub>13</sub>, o ELL pode ser esperado se a temperatura do reservatório for suficientemente baixa;
- A temperatura máxima em que ainda ocorre ELL geralmente depende da composição do óleo, mas um limite razoável de temperatura seria de 49°C;
- A adição da porção leve de um óleo morto pode deslocar o ponto crítico líquido-líquido de sistemas binários óleo-CO<sub>2</sub> para valores menores de pressão e concentração de CO<sub>2</sub>. Isso explica a mudança significativa observada no equilíbrio de fases. Como visto a seguir nas Figuras 2.15 e 2.16.

ORR JR *et al.* (1984) também abordaram de forma detalhada a interpretação dos diversos tipos de diagrama de fases para sistemas óleo-CO<sub>2</sub>. Os autores explicaram os fenômenos observados a partir da interpretação de diagramas ternários entre o óleo morto, sua fração leve e o CO<sub>2</sub>. O comportamento das fases em equilíbrio foi classificado em dois grupos distintos: aqueles em que os hidrocarbonetos leves estão em condições subcríticas (Tipo I) e aqueles no qual há pelo menos um hidrocarboneto presente na mistura em condições supercríticas (Tipo II).

### **Tipo I:**

Neste caso em pressões mais baixas ocorre equilíbrio líquido-vapor com uma fase

vapor rica em  $\text{CO}_2$  e uma fase líquida oleosa. A afinidade do  $\text{CO}_2$  é maior com as frações leves do óleo e com o aumento da pressão é como se a fração leve se tornasse tão rica em  $\text{CO}_2$  que deixa de ser miscível com a fração pesada, gerando uma outra fase líquida em equilíbrio com a fase oleosa e a fase vapor. Com um incremento ainda maior da pressão, a fase  $L_2$  (rica em  $\text{CO}_2$ ) e a fase vapor se aproximam em composição e ambas se tornam mais ricas em  $\text{CO}_2$ . Em uma determinada pressão essas fases colapsam em uma única fase líquida. Neste tipo de diagrama observou-se que a pressão na qual a fase vapor colapsa na fase  $L_2$  aumenta com a concentração global de  $\text{CO}_2$ . Esse comportamento é esperado quando a fração leve é suficientemente pesada para formar equilíbrio líquido-vapor com  $\text{CO}_2$  mas não tão pesada para formar equilíbrio líquido-líquido. Esse comportamento foi observado mesmo em condições subcríticas do  $\text{CO}_2$ .

### **Tipo II:**

Se a fração leve for substituída por uma outra com componentes mais leves de tal forma que algum hidrocarboneto esteja em condição supercrítica tem-se um sistema do Tipo II. Em condições de pressões mais baixas há novamente a coexistência de uma fase vapor e uma fase líquida oleosa. Neste caso o  $\text{CO}_2$  continua sendo miscível na fração pesada e a solubilidade tende a aumentar com a elevação da pressão, mas a fração leve não é miscível na fração pesada (como ocorria nos sistemas do Tipo I). O surgimento de uma região trifásica se dá pelo enriquecimento da fração pesada em  $\text{CO}_2$  e sua posterior instabilidade. A fase  $L_2$  é rica em  $\text{CO}_2$  enquanto a fase vapor é rica na fração leve. Ao passo que a pressão aumenta, a fase  $L_2$  torna-se mais rica na fração leve se aproximando da composição da fase vapor. Nesse caso a pressão na qual a região trifásica desaparece reduz com a concentração de  $\text{CO}_2$  na mistura.

Em ambos os comportamentos (Tipo I e Tipo II) o desaparecimento da região trifásica se dá quando a composição das fases  $L_2$  e vapor são coincidentes. Essa classificação explica também a diferença encontrada para mudança de volume observado nas fases líquida com a elevação da pressão. No caso do óleo morto o volume da fase  $L_2$  é reduzido enquanto que para o óleo reconstituído é a fase  $L_1$  que tem seu volume diminuído. A presença de HCs leves atua reduzindo o ponto crítico (no qual as curvas de saturação de  $L_1$  e  $L_2$  se encontram) em termos de concentração de  $\text{CO}_2$  e pressão. Nas Figuras 2.15 e 2.16 estão representados esquematicamente os diagramas de fases para os sistemas do Tipo I e Tipo II, respectivamente. Embora no diagrama do Tipo II não esteja representado um ponto de orvalho  $L_1L_2$  (100%  $L_1$ ), sua existência depende da localização do ponto crítico que é influenciada pela composição dos hidrocarbonetos do sistema.

As pesquisas científicas prosseguiram explorando o comportamento de fases e determinação de propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade e tensão interfacial) para diversos sistemas de hidrocarbonetos/óleo e  $\text{CO}_2$ .

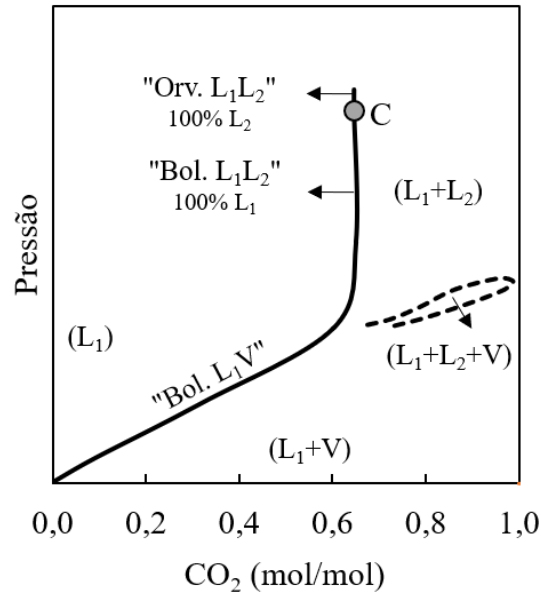


Figura 2.15: Diagrama  $P-z_{CO_2}$  Tipo I. Bol: Ponto de Bolha. Orv: Ponto de Orvalho.

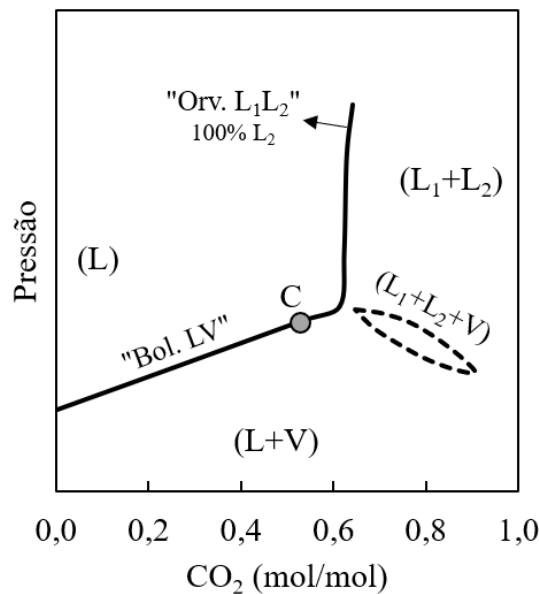


Figura 2.16: Diagrama  $P-z_{CO_2}$  Tipo II. Bol: Ponto de Bolha. Orv: Ponto de Orvalho.

WILBURN *et al.* (1988) por exemplo, investigaram a influência do tipo de petróleo no equilíbrio de fases com  $CO_2$ . Os óleos parafínicos apresentaram maior miscibilidade com o  $CO_2$  seguido dos óleos naftênicos e aromáticos. Os óleos parafínicos tendem a apresentar menor região de equilíbrio  $L_1L_2$  e baixas pressões de saturação. Outros trabalhos similares podem ser encontrados em CHABACK *et al.* (1988), TUREK *et al.* (1988), LANSANGAN e SMITH (1991), GASEM *et al.* (1993) e CREEK *et al.* (1993).

Revisões da literatura relacionadas ao equilíbrio de fases desses sistemas foram



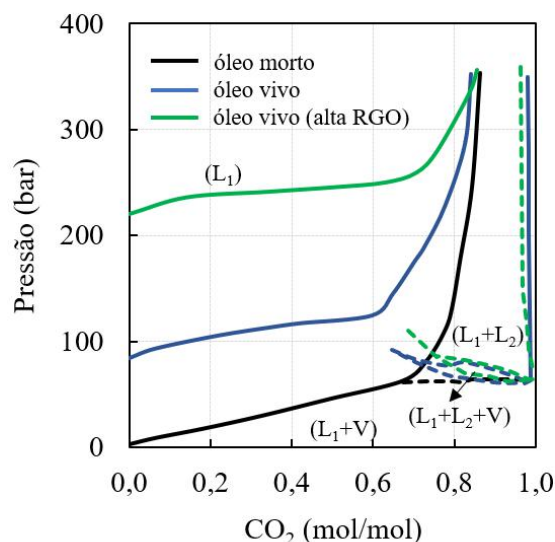


Figura 2.17: Diagrama  $P-z_{CO_2}$ . Óleo sintético/ $CO_2$  a  $25^\circ C$ .

realizadas cobrindo os anos de 1978 a 2008. Os trabalhos publicados por FURNARI *et al.* (1990), DOHRN e BRUNNER (1995), CHRISTOV e DOHRN (2002), DOHRN *et al.* (2010) e FONSECA *et al.* (2011) são uma grande fonte de informação onde centenas de trabalhos que investigaram o comportamento de fases em sistemas  $CO_2$ /hidrocarbonetos podem ser encontrados.

AL GHAFRI *et al.* (2014) apresentaram um dos trabalhos mais atuais nesta área. Os autores investigaram a influência da RGO e da temperatura no equilíbrio de fases de um óleo sintético representativo de um petróleo do campo do Catar. Três formulações foram preparadas com objetivo de representar o óleo morto, óleo vivo (teor de leves de 40% mol) e óleo vivo com elevada RGO (teor de leves de 65% mol). O sistema foi avaliado em quatro temperaturas:  $25^\circ C$ ,  $50^\circ C$ ,  $100^\circ C$  e  $150^\circ C$ . Apenas na temperatura de  $25^\circ C$  foi observado ELL (Figura 2.17). Os autores argumentaram que esse fenômeno ocorre devido à presença de componentes pesados que exibem miscibilidade parcial com a fase  $L_2$  (rica em  $CO_2$ ) e salientaram que o mesmo comportamento já havia sido observado para sistema em que há hidrocarbonetos com número de carbono maior do que treze. Com o aumento da quantidade de HCs leves na misturas, a pressão de saturação ELV e ELLV foram mais elevadas. Atribuiu-se ao elevado teor de  $CH_4$  o fato da região ELLV não interceptar a linha de saturação ELV ou ELL. Para o sistema com óleo morto foi reportado uma inversão de densidade, no qual a fase  $L_2$  passou a se tornar mais densa que a fase  $L_1$ , em pressões superiores a 120 bar. Os autores compararam os resultados experimentais com modelos preditivos utilizando equações de estado PR e SRK. Os aspectos relacionados à modelagem são abordados ao longo desta revisão bibliográfica em um conjunto mais amplo de trabalhos envolvendo modelagem e predição de equilíbrio de fases.

Por fim duas publicações mais recentes (de autoria brasileira) também reportaram a presença de duas fases líquidas em equilíbrio. CARDOSO *et al.* (2015) investigaram um óleo do Brasil e observaram ELL a 66°C e 586 bar, via microscopia de alta pressão. Essa temperatura é superior àquelas comumente reportadas para o surgimento de ELL. Ao se reduzir a pressão uma fase vapor passou a existir em detrimento da fase líquida rica em CO<sub>2</sub> (L<sub>2</sub>). A fase dispersa, L<sub>2</sub>, e a fase oleosa apresentaram baixa tensão superficial já que as gotículas não apresentaram tendência de coalescência. LUCAS *et al.* (2016) avaliaram um óleo do Brasil e verificaram regiões ELL e ELLV em temperatura de 40°C.

### 2.3.2 Água/Óleo/CO<sub>2</sub>

VETTER *et al.* (1987) apresentaram um dos primeiros trabalhos investigando sistemas contendo H<sub>2</sub>O mas em condições afastadas da região de equilíbrio L<sub>1</sub>L<sub>2</sub> (baixa pressão e concentração de CO<sub>2</sub>). Observou-se a redução da solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase oleosa devido a sua afinidade pela fase aquosa e que hidrocarbonetos leves como CH<sub>4</sub> são solubilizados tanto na fase oleosa quanto na fase aquosa. Os pontos de bolha, usualmente encontrados na região ELV, foram distintos daqueles encontrados na presença de água (especialmente em sistemas contendo RGO e teor de CO<sub>2</sub> elevados). POLLACK *et al.* (1988) concluíram que o efeito de redução da solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase oleosa pela presença de água aumenta com a pressão e com teor de água presente mas diminui quanto maior a salinidade. As observações foram para CO<sub>2</sub>/óleo Maljamar e CO<sub>2</sub>/tetradecano em baixas temperaturas cobrindo um amplo espectro de concentração de CO<sub>2</sub> ( $0,2 \leq z_{CO_2} \leq 0,9$ ) e razão molar H<sub>2</sub>O/(CO<sub>2</sub>+óleo) variando de 3:1 a 9:1.

## 2.4 Predição

A realização de experimentos a cada novo tipo de petróleo ou condição de reservatório pode ser um procedimento inviável de se realizar. A predição do equilíbrio de fases do sistema óleo/CO<sub>2</sub> através de modelos termodinâmicos é visto como um processo complementar de pesquisa visando a elaboração de simuladores que possam prever acuradamente o surgimento de ELV, ELL e ELLV e de suas propriedades físico-químicas.

### 2.4.1 Equações de estado cúbicas

NGHIEM e LI (1986) examinaram o uso da equação de estado de PENG e ROBINSON (1976) para prever o comportamento de fases a partir dos dados experimentais publicados por ORR JR *et al.* (1984). A equação PR é uma equação cúbica no volume molar de acordo a Eq. 2.2.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V + b)(V - b)} \quad (2.2)$$

sendo  $a$  um parâmetro energético dependente da temperatura e da composição e  $b$  o co-volume, função apenas da composição. Esses parâmetros podem ser definidos a partir de uma regra de mistura adequada, como por exemplo a regra de mistura quadrática, incluindo o parâmetro de interação binária  $k_{ij}$ :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (2.3)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.4)$$

Na formulação clássica da equação PR os parâmetros de componente puro  $a_i$  e  $b_i$  são definidos a partir das propriedades críticas:

$$a_i = \frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad b_i = \frac{0,07780 R T_c}{P_c} \quad (2.5)$$

em que  $\alpha(T)$  é uma função do tipo Soave que define a dependência de  $a_i$  com a temperatura e depende do fator acêntrico  $\omega$ :

$$\alpha(T) = \left[ 1 + f(\omega)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (2.6)$$

A equação PR foi utilizada para calcular a densidade e os coeficientes de fugacidade das três fases existentes: vapor, líquida oleosa e líquida rica em CO<sub>2</sub>. Foram utilizados testes de estabilidade sucessivos tanto para criar estimativas iniciais para inicializar o método numérico quanto para checar a existência da região trifásica. Os testes de estabilidade foram propostos inicialmente por MICHELSEN (1982). Em condições de múltiplas raízes para o fator de compressibilidade foi escolhido aquele que conduzia o sistema para o menor valor de energia livre de Gibbs. Os resultados demonstraram que o uso de uma EOS (*Equation of State*) é adequado para modelar o comportamento de fases de sistemas CO<sub>2</sub>/Óleo Wesson, na ausência de água e a baixas temperaturas. Os autores minimizaram a necessidade de se realizar o flash trifásico uma vez que esta região é geralmente pequena e portanto as simulações foram conduzidas apenas com o flash bifásico sem afetar significativamente os resultados.

LARSON *et al.* (1989) também avaliaram a acurácia da predição do equilíbrio de fases utilizando a equação de estado PR. Concluíram que o ajuste dos parâmetros  $k_{ij}$  a partir de dados de ELV apenas, não garante uma predição acurada nem mesmo qualitativamente. Os autores recomendaram que as propriedades críticas dos hidrocarbonetos mais pesados bem como os parâmetros de interação binária fossem estimados a partir de dados experimentais contendo a região ELL e ELLV e próximos a temperatura crítica do CO<sub>2</sub>. Quando os parâmetros do modelo foram obtidos desta forma a equação PR foi capaz de prever de forma acurada a região trifásica em sistemas CO<sub>2</sub>/C<sub>1</sub>/C<sub>16</sub> e CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>/C<sub>16</sub>. Foi observado ainda que a adição de propano aumenta a faixa de temperatura em que ocorre equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio trifásico. Enquanto que a adição de metano reduz a temperatura máxima do equilíbrio trifásico.

DEO *et al.* (1993) avaliaram a influência da temperatura nos parâmetros de interação binária em misturas de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Avaliaram também a sensibilidade dos BIPs (*Binary Interaction Parameters*) na predição de equilíbrio de fases via EOS. Adicionalmente aos trabalhos anteriores, foi investigado uma vasta gama de hidrocarbonetos (alcanos de C<sub>1</sub> a C<sub>32</sub>, naftênicos e aromáticos) para as equações de estado PR e Schimidt-Wenzel (SW). Foi reportado que os parâmetros de interação afetam fortemente a predição da quantidade de hidrocarboneto presente na fase líquida rica em CO<sub>2</sub> bem como a pressão de surgimento da região ELLV. Assim como já indicado em trabalhos anteriores, os autores sugerem que dados experimentais das regiões ELL e ELLV devam ser utilizados para realizar a estimação de parâmetros. Em particular sugere-se utilizar a pressão em que ocorre ELLV em detrimento da composição molar das fases, visto que a determinação experimental de pressão é menos dispendiosa. O estudo mostrou que ambas EOSs são capazes de prever adequadamente o equilíbrio de fases quando utilizados parâmetros de

interação adequados. Exceto para alcanos superiores a C<sub>19</sub>, os parâmetros de interação de ambas equações foram praticamente os mesmos. Para alcanos mais leves que C<sub>7</sub> os parâmetros de interação aumentaram com a temperatura, para os intermediários (C<sub>8</sub> a C<sub>19</sub>) foram insensíveis a temperatura (assim como ocorreu para os compostos naftênicos e aromáticos) e para os alcanos mais pesados observou-se o decréscimo com a temperatura. Para os alcanos os parâmetros de interação binária decresceram com o aumento do número de carbonos da molécula.

A utilização de equações de estado para modelar sistemas de CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos é conveniente pela sua praticidade, mas os trabalhos publicados até então haviam demonstrado que a qualidade da predição desses sistemas está diretamente relacionada a uma estimativa adequada dos BIPs. Conseqüentemente, um vasto conjunto de dados experimentais é essencial para garantir a qualidade da modelagem. Encontrar correlações generalizadas com capacidade de estimar esses parâmetros, poderia minimizar a necessidade de se conduzir novos experimentos e geraria uma ferramenta robusta e de grande utilidade para predição de equilíbrio de fases a partir de equações de estado.

GRABOSKI e DAUBERT (1978) foram os primeiros pesquisadores a propor correlações generalizadas para os  $k_{ij}$  em sistemas contendo CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos utilizando a equação SRK. TUREK *et al.* (1980) propuseram a adoção de dois parâmetros ( $C_{ij}$  e  $D_{ij}$ ) para prever o comportamento de fases em uma ampla faixa de concentração de CO<sub>2</sub> na mistura. O efeito da temperatura foi observado inicialmente por KATO *et al.* (1981) e os BIPs, estimados para equação de PR, foram expressos em termos da temperatura e do fator acêntrico ( $w_i$ ). GASEM e ROBINSON JR (1985) propuseram correlações para estimar  $C_{ij}$  e  $D_{ij}$ , nas equações PR e SRK, em função do fator acêntrico e/ou temperatura reduzida ( $T_{r,i}$ ). MOYSAN *et al.* (1986) e VALDERRAMA *et al.* (1988) também obtiveram correlações para  $k_{ij}$  a partir de  $w_i$  e  $T_{r,i}$  para as equações de estado SRK, SvdW e PR. KORDAS *et al.* (1994) estenderam o banco de dados de  $k_{ij}$  existente para sistemas contendo CO<sub>2</sub>. Nesse trabalho foram estimados parâmetros para hidrocarbonetos de C<sub>1</sub> a C<sub>44</sub> contendo alcanos (normais e ramificados) e aromáticos. A correlação de  $k_{ij}$  foi aplicada à equação PR com volume transladado VTPR (*Volume-Translated Peng Robinson*) e mostrou melhor resultado em relação às já existentes, principalmente para n-alcanos com alto número de carbono ( $\geq C_{20}$ ). A correlação proposta é função do fator acêntrico dos hidrocarbonetos e da temperatura reduzida do CO<sub>2</sub>:

$$k_{CO_2,j} = \begin{cases} f_1(\omega_j) + f_2(\omega_j) \left( \frac{T}{T_{c,CO_2}} \right) + f_3(\omega_j) \left( \frac{T}{T_{c,CO_2}} \right)^3, & \text{para } j \neq CH_4 \\ 0,5219 - 0,8254 \left( \frac{T}{T_{c,CO_2}} \right) + 0,4494 \left( \frac{T}{T_{c,CO_2}} \right), & \text{para } j = CH_4 \end{cases} \quad (2.7)$$

**onde:**

$$f_1 = +0,09100 + 0,36755 \omega_j - 0,16122 \omega_j^3 \quad (2.8)$$

$$f_2 = -0,02417 - 0,35714 \omega_j + 0,13302 \omega_j^3 \quad (2.9)$$

$$f_3 = +0,00651 + 0,01032 \omega_j + 0,01002 \omega_j^3 \quad (2.10)$$

A Eq. 2.7 não se mostrou válida para outros hidrocarbonetos que não fossem n-alcenos. Nesses casos foi sugerida a substituição do fator acêntrico ( $\omega_j$ ) pelo fator acêntrico efetivo ( $\omega_{eff}$ ) definido em termos da massa molar  $MM$ , e da densidade a  $15^\circ\text{C}$   $\rho_{15}$ :

$$\omega_{eff} = 0,658 - \exp\left(\frac{MM}{46,027} \frac{\rho_{15}}{\rho_{H_2O,15}}\right) \quad (2.11)$$

Uma das propostas mais recentes para correlação de  $k_{ij}$  (Eq. 2.12) em sistemas contendo  $\text{CO}_2$  e n-alcenos foi apresentada por LI *et al.* (2016) e comparada com aquela proposta por KORDAS *et al.* (1994). Em alguns casos foi obtido um erro relativo médio de 6,5% para a pressão de saturação em comparação a um erro de 12,6% reportado por KORDAS *et al.* (1994). Os autores utilizaram a equação PR com uma função  $\alpha$  modificada. Essa modificação foi proposta inicialmente por LI e YANG (2010) e é aplicada a sistemas contendo óleos pesados.

$$k_{ij} = \frac{c_1 + c_2 T_{r,CO_2} + c_3 T_{r,CO_2}^2 + d_1 \omega_j}{1 + c_4 T_{r,CO_2} + c_5 T_{r,CO_2}^2 + d_2 \omega_j + d_3 \omega_j^2 + d_4 \omega_j^3} \quad (2.12)$$

JAUBERT e MUTELET (2004) propuseram um método de determinação de  $k_{ij}$  baseado na abordagem de contribuição de grupo (Eq. 2.13). As demais correlações apresentadas concentraram-se em determinar formas funcionais puramente estatística verificando padrões para os valores de  $k_{ij}$ , previamente estimados a partir de dados experimentais de equilíbrio para misturas binárias de  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos. Os autores concluíram que os parâmetros de interação estão diretamente

relacionados aos grupamentos químicos presentes nas moléculas de hidrocarbonetos.

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{ki} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1\right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j}\right)^2}{\frac{2\sqrt{a_i(T)a_j(T)}}{b_i b_j}} \quad (2.13)$$

em que:

$\alpha_{ik}$ : é a ocorrência do grupo funcional  $k$  no componente  $i$  dividido pelo número total de grupos encontrados no componente.

$A_{kl}$  e  $B_{kl}$ : são parâmetros de grupo determinados experimentalmente.

Os parâmetros  $A_{kl}$  e  $B_{kl}$  foram ajustados por JAUBERT e MUTELET (2004) para um conjunto de dados de ELV em sistemas binários utilizando a equação PR78 com a clássica função  $\alpha$  de Soave. A equação então obtida é preditiva, isto é, as propriedades de uma mistura arbitrária podem ser determinadas a partir dos parâmetros críticos e do fator de acêntrico. Essa equação ficou conhecida como PPR78 (*predictive* PR78). Os autores ainda propuseram uma forma de utilizar os BIPs determinados via PPR78 na equação SRK, o modelo obtido ficou conhecido como PR<sub>2</sub>SRK. A limitação da aplicação desse método é a necessidade de se conhecer a estrutura molecular dos componentes *a priori*, o que pode inviabilizar a predição para óleos pesados caracterizados por pseudocomponentes.

Dentre os trabalhos mais recentes publicados na literatura científica contemplando predição de equilíbrio de fases em sistemas contendo CO<sub>2</sub>, encontra-se o emprego tanto de equações de estado clássicas com parâmetros ajustados experimentalmente quanto de equações de estado preditivas que levam em conta correlações generalizadas para  $k_{ij}$ .

AL GHAFRI *et al.* (2014), por exemplo, modelaram o equilíbrio em misturas de óleos sintéticos com CO<sub>2</sub> utilizando as equações PPR78 e PR<sub>2</sub>SRK. Os autores propuseram uma modificação da clássica função  $\alpha$  de Soave (Eq. 2.14), pela função de Boston-Mathias (Eq. 2.16) (NEAU *et al.*, 2009), aplicada a sistemas contendo componentes em estado supercrítico. Ainda foi adotado o método do volume de transladado para garantir melhor acurácia na determinação da densidade da fase líquida.

**Função  $\alpha$  de Soave:**

$$\alpha_i(T) = \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (2.14)$$

$$(2.15)$$

**Função de Boston-Mathias:**

$$\alpha_i(T) = \begin{cases} \left[ 1 + m_i \left( 1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2, & \text{para: } T_r \leq 1 \\ \left[ \exp \left( c_i \left( 1 - T_{r,i}^{d_i} \right) \right) \right]^2, & \text{para: } T_r > 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

$$d_i = 1 + \frac{m_i}{2} \quad (2.17)$$

$$c_i = 1 - \frac{1}{d_i} \quad (2.18)$$

em que  $m_i$  é particular de cada equação de estado:

Para PR78:

$$m_i = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2, & \text{para } \omega_i \leq 0,491 \\ 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3, & \text{para } \omega_i > 0,491 \end{cases} \quad (2.19)$$

Para SRK:

$$m_i = 0,480 + 1,547 \omega_i - 0,176 \omega_i^2 \quad (2.20)$$

Os autores encontraram boa qualidade na predição de sistemas contendo CO<sub>2</sub> e óleo morto quando utilizada a equação PPR78 sem ajuste experimental dos parâmetros de interação. No caso de óleos vivos a predição foi adequada apenas com ajuste de  $k_{ij}$  para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, quando utilizada a função  $\alpha$  de Soave, e com ajuste de  $k_{ij}$  para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/esqualeno, quando utilizada a função  $\alpha$  de Boston-Mathias. A equação PR<sub>2</sub>SRK previu adequadamente o equilíbrio de fases apenas quando a equação  $\alpha$  de Soave foi utilizada e  $k_{ij}$  foi estimado para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Os autores apontam a grande influência dos parâmetros críticos e do fator acêntrico dos componentes mais pesados na qualidade da predição. Notaram que os parâmetros de interação entre dois componentes em estado supercrítico não são bem estimados por correlações de contribuição de grupo (provenientes de ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários apenas). Relataram que a extensão de  $k_{ij}$  para diferentes funções  $\alpha$  podem levar a resultados errôneos principalmente em componentes que apresentam volatilidades muito distintas.



As equações de estado cúbicas tradicionais como PR e SRK são capazes de descrever satisfatoriamente o comportamento termodinâmico de sistemas simples. Nesses sistemas as interações intermoleculares são provenientes de forças fracas, são forças de repulsão e atração do tipo van der Waals associadas a forças eletrostáticas fracas de dipolos e quadrupolos. Entretanto um grande número de moléculas não se enquadram nessa categoria, principalmente sistemas formados por misturas contendo eletrólitos, solventes polares, polímeros e qualquer outro componente que favoreça as interações intermoleculares. Nesses casos, a qualidade da predição dos modelos dependem do ajuste de parâmetros de interação binários oriundos de regras de misturas sem significado físico. Isto ocorre porque nesses sistemas mais complexos outras forças intermoleculares passam a se tornar relevantes. Essas interações possuem energia maior do que as atrações de van der Waals, por exemplo, porém ainda inferior em relação à energia das ligações químicas. Os fluidos que apresentam essas interações se enquadram na categoria denominada de fluidos associativos.

As EOS convencionais utilizam a referência de esferas rígida para as moléculas e não consideram a possibilidade de associação intermolecular. Algumas propostas mais recentes buscam eliminar essa limitação através de uma abordagem baseada na estrutura molecular do sistema. Essas propostas admitem a possibilidade de formação de cadeias e levam em conta as interações intermoleculares associativas. Tais abordagens incluem a simulação molecular, a aplicação da teoria estatística para fluidos associativos SAFT (*statistical associating fluid theory*) e o emprego de equações do tipo CPA (*cubic plus associating*). Especificamente para sistemas contendo CO<sub>2</sub> há propostas de modelagem que incluem um termo específico para a interação quadrupolar existente na molécula. Nas seções subsequentes são apresentados os aspectos relevantes de algumas dessas abordagens incluindo uma revisão dos trabalhos científicos que avaliaram seu uso em sistemas contendo CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos/óleo.

## 2.4.2 SAFT

A equação SAFT faz parte de uma classe de equações de estado que faz uso dos métodos provenientes da mecânica estatística para explicar o comportamento termodinâmico dos sistemas. A termodinâmica estatística é capaz de fornecer uma interpretação microscópica das propriedades observadas macroscopicamente, como temperatura, pressão e entropia por exemplo. A conexão entre estas duas escalas é realizada através da caracterização de uma distribuição estatística para os estados microscópicos do sistemas. As propriedades macroscópicas são então interpretadas em termos de um estado médio. Em particular, a equação SAFT se baseia na teoria das perturbações de WERTHEIM (1984). CHAPMAN *et al.* (1990) estenderam

a teoria de Wertheim para misturas dando origem à teoria estatística dos fluidos associativos (*statistical associating fluid theory* - SAFT). A descrição da equação SAFT realizada nesta dissertação foi baseada na revisão realizada por MÜLLER e GUBBINS (2001). Nela os autores apresentaram os conceitos básicos da equação SAFT e suas versões mais recentes.

As equações de estado cúbicas tradicionais baseiam-se no modelo de esfera rígida para descrever as moléculas. Essas equações contam com apenas dois termos relacionados às interações intermoleculares: um termo repulsivo e um termo de campo médio representando as forças dispersivas e qualquer outro tipo de força de longo alcance existente no sistema. Esses parâmetros correspondem, por exemplo, ao co-volume  $b$  e ao termo atrativo  $a$  na equação de Peng-Robinson, respectivamente.

A referência de esfera rígida é inapropriada para representar a grande maioria dos fluidos, principalmente sistemas formados por misturas de diversos componentes. Esses sistemas podem conter moléculas altamente não esféricas e que interagem entre si, formando associações como dímeros, oligômeros, etc. Visando contornar essa limitação, CHAPMAN *et al.* (1990) utilizaram uma referência não esférica que leva em consideração a possibilidade de associação molecular também. As demais interações (dispersão, momento dipolar, etc.) são tratadas a partir da teoria das perturbações ou aproximadas por um termo de campo médio. A equação SAFT foi definida originalmente através da energia livre de Helmholtz residual molar  $a^r$  que tem como variáveis canônicas a temperatura  $T$  e densidade molar  $\rho$ . O modelo é formado pela contribuição de três termos que representam o potencial intermolecular total do sistema: o termo relativo às interações de repulsão-dispersão dos segmentos individuais  $a^{seg}$ , a contribuição do potencial de formação de cadeia a partir da união desses segmentos  $a^{cad}$ , e a contribuição devido à possibilidade de associação de alguns segmentos com outras moléculas  $a^{assoc}$ .

$$a(T, \rho)^r = a^{seg} + a^{cad} + a^{assoc} \quad (2.21)$$

Os segmentos referem-se aos blocos básicos, monômeros, que formam as moléculas. Os monômeros podem corresponder a átomos, grupos funcionais ou moléculas completas como o metano, por exemplo. A contribuição  $a^{seg}$  corresponde a soma individual de todos os monômeros que compõe uma determinada molécula. Para sistemas contendo apenas um componente  $a^{seg} = m_\alpha a^{mon}$ , em que  $m_\alpha$  e  $a^{mon}$  correspondem, respectivamente, ao número de segmentos da molécula  $\alpha$  e a energia livre de Helmholtz do fluido considerando que não haja formação de cadeias moleculares. A extensão para misturas é feita somando-se a contribuição dos segmentos de todas as moléculas ponderada pela fração molar do componente  $\alpha$ , de acordo com

a Eq. 2.22.

$$\frac{a^{seg}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} m_{\alpha} \frac{a^{mon}}{RT} \quad (2.22)$$

A energia livre de Helmholtz  $a^{mon}$  não está, *a priori*, definida na concepção da equação SAFT, podendo ser determinada a partir de uma expressão de perturbação por exemplo. A abordagem mais comum é empregar uma equação de estado baseada na referência de esfera rígida. Diversas propostas de equação de estado para  $a^{mon}$  são encontradas na literatura, sendo a definição do potencial de interação entre os segmentos, a principal diferença entre elas. YEOM *et al.* (2000) utilizaram o potencial SW (*square-well*), enquanto DAVIES *et al.* (1999) adotaram o potencial de Yuakawa. GIL-VILLEGAS *et al.* (1997) propuseram uma função potencial generalizada, contendo um termo atrativo de alcance variável, dando origem à versão VR-SAFT (*variable range - SAFT*).

A contribuição energética proveniente da associação dos monômeros para formação de cadeias é obtida pela aproximação de primeira ordem da teoria das perturbações, TPT1 (*First order thermodynamic perturbation theory*):

$$\frac{a^{cad}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} (1 - m_{\alpha}) \ln [y_{\alpha}^{seg}(l)], \quad (2.23)$$

onde  $y_{\alpha}^{seg}(l)$  é a função de correlação avaliada no comprimento de ligação molecular  $l$  e é definida por:

$$y^{seg}(l) = e^{\left( \frac{\phi^{seg}(l)}{kT} \right)} g^{seg}(l) \quad (2.24)$$

O termo  $\phi^{seg}$  representa a função potencial que caracteriza a energia de ligação dos segmentos,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta e  $g^{seg}$  é a função de correlação para a interação entre um par de segmentos. A Eq. 2.24 relaciona  $y^{seg}$  ao potencial de ligação entre os segmentos  $\phi^{seg}$ , sendo assim é necessário definir uma expressão específica para  $\phi^{seg}$  para se calcular  $y^{seg}$ . Considerando um fluido constituído por esferas rígidas (ER) tangenciais, por exemplo, tem-se  $y^{seg}(l) = y^{ER}(d) = g^{ER}(d)$  e, conseqüentemente:

$$\frac{a^{cad}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} (1 - m_{\alpha}) \ln [g^{ER}(d)] \quad (2.25)$$

com:

$$g^{ER}(d) = \frac{1 - \frac{1}{2}\eta}{(1 - \eta)^3} \quad (2.26)$$

$$\eta = \frac{\pi N_{av}}{6} \rho d^3 \quad (2.27)$$

O termo  $g^{ER}(d)$  representa a função de correlação para um par de segmento avaliado como esfera rígida, sendo função da densidade reduzida  $\eta$  que, por sua vez, é função do diâmetro do segmento  $d$ . O termo  $N_{av}$  corresponde ao número de Avogadro. A aproximação de primeira ordem da teoria das perturbações fornece uma boa aproximação para cadeias lineares mas não faz distinção quanto ao ângulo de ligação entre os segmentos. Buscando contornar essa limitação, GROSS e SADOWSKI (2001) aplicaram a aproximação de segunda ordem da teoria das perturbações e adotaram uma referência de cadeia rígida para o termo dispersivo, dando origem a uma nova versão da equação SAFT denominada PC-SAFT (*perturbed chain* - SAFT).

Finalmente a contribuição energética proveniente das associações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, etc., são tratadas no termo  $a^{assoc}$ . Na abordagem SAFT a teoria das perturbações (TPT1) é novamente empregada para se determinar  $a^{assoc}$ . A expressão da energia de associação obtida é uma função do número de sítios de associação da molécula  $\alpha$ ,  $M_{\alpha}$ , e da fração molar das moléculas do componente  $\alpha$  não associados ao sítio  $i$ ,  $X_{\alpha,i}$ :

$$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left[ \sum_i \left( \ln X_{\alpha,i} - \frac{X_{\alpha,i}}{2} \right) + \frac{M_{\alpha}}{2} \right] \quad (2.28)$$

Os valores de  $X_{\alpha,i}$  são determinados pela solução do sistema de equações proveniente do balanço de massa:

$$X_{\alpha,i} = \left( 1 + N_{av} \rho \sum_{\beta} x_{\beta} \sum_j X_{\beta,i} \Delta_{ij} \right)^{-1} \quad (2.29)$$

A quantidade  $\Delta_{ij}$  está relacionada à força da associação entre os sítios  $i$  e  $j$  e

é definida em termos da Eq. 2.30. A integração é realizada por todas possíveis orientações e distâncias intermoleculares  $\varepsilon$ :

$$\Delta_{ij} = \int_{\varepsilon} g^{seg}(\varepsilon) f_{ij}(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.30)$$

em que  $f_{ij}$  é a função de Mayer para a interação de associação:

$$f_{ij}(\varepsilon) = e^{\left(\frac{\phi_{ij}(\varepsilon)}{kT}\right)} - 1 \quad (2.31)$$

e  $\phi_{ij}$  é a função potencial que caracteriza a energia de associação. A Eq. 2.30 pode ser resolvida a partir da imposição de algumas restrições que levam a sua solução aproximada:

$$\Delta_{ij} = g^{seg}(d) f_{ij}(d) K_{ij} \quad (2.32)$$

em que  $K_{ij}$  é o volume disponível para associação  $ij$ . Note que, embora embasada em um rigoroso conjunto de teorias moleculares, a equação SAFT é completamente definida a partir de conjunto reduzido de parâmetros. Apenas dois parâmetros são necessários para se descrever fluidos não associativos, a energia característica do segmento e o seu tamanho característico. Um terceiro parâmetro é necessário quando se deseja descrever segmentos não esféricos. Para fluidos associativos é necessário definir ainda a energia de associação,  $\phi_{ij}$ , e o volume disponível para ligação,  $K_{ij}$ . Todos esses parâmetros podem ser estimados a partir de dados experimentais. Além disso, como cada parâmetro tem um significado físico bem definido, seus valores podem ser calculados *ab initio* ou determinados através de medidas diretas, como por exemplo, via espectro FTIR (*Fourier transform infrared*).

A equação de estado SAFT tem sua superioridade evidenciada na predição de propriedades físico-químicas de fluidos associativos e que se apresentam na forma de cadeias moleculares. MÜLLER e GUBBINS (2001) afirmam que a equação SAFT pode ser facilmente aplicada na determinação de ELV de misturas de hidrocarbonetos, havendo métodos disponíveis para estimação de parâmetros, mesmo para óleos não muito bem caracterizados. Há diversos registros de aplicação da equação SAFT na indústria do petróleo: descrição do ELL na extração de frações de petróleo com tolueno, determinação da solubilidade de frações pesadas em CO<sub>2</sub> e predição de deposição de asfaltenos. A sua aplicação também é adequada em sistemas assimétricos,

como por exemplo misturas formadas por macromoléculas e solventes, na predição de equilíbrio de fases a alta pressão e na modelagem de extrações supercríticas. Embora a equação SAFT seja indicada para descrição de sistemas assimétricos a alta pressão, condição no qual se encontram os reservatórios ricos em CO<sub>2</sub> tratados nesta dissertação, MÜLLER e GUBBINS (2001) afirmam que a sua aplicação em sistemas contendo CO<sub>2</sub> deve ser tratada com cautela devido à forte interação proveniente do momento de quadrupolo do CO<sub>2</sub>. Esse tipo de interação polar não é originalmente considerada na formulação da equação SAFT e pode demandar valores elevados de parâmetros de interação binária ou até mesmo valores fisicamente incoerentes das propriedades de componente puro ao se correlacionar os dados experimentais. Para lidar com esse tipo de interação, diversos termos multipolares têm sido propostos na literatura. Esses termos são geralmente provenientes da teoria das perturbações de terceira ordem.

GROSS (2005) desenvolveu uma expressão para o quadrupolo a partir do potencial de Lennard-Jones, essa contribuição foi adicionada a PC-SAFT dando origem a PCP-SAFT (*perturbed-chain polar - SAFT*). KARAKATSANI e ECONOMOU (2006) introduziram dois termos quadrupolares na equação PC-SAFT, ambos baseados nos termos de perturbação de LARSEN *et al.* (1977) que utilizam a referência de esfera rígida. NGUYENHUYNH *et al.* (2008) estenderam a equação GC-SAFT (*group contribution - SAFT*) para misturas de fluidos polares e quadrupolares baseando-se na teoria de TWU e GUBBINS (1978) e a sua extensão para a referência de cadeias moleculares pode ser realizada diretamente através do procedimento sugerido por JOG e CHAPMAN (1999). As avaliações realizadas com a equação SAFT contendo o termo quadrupolar demonstraram boa capacidade de predição resultando em valores relativamente baixos para os parâmetros de interação binária  $k_{ij}$ . Além disso, a correlação dos dados experimentais demonstrou que esses parâmetros de interação são geralmente independentes da temperatura e do número de carbono de uma determinada série homóloga, como por exemplo a série homóloga dos n-alcenos.

Até aqui foram apresentadas a formulação básica da equação SAFT e a evolução cronológica de suas diversas versões, enfatizando suas aplicações e limitações. A seguir buscou-se apresentar alguns trabalhos científicos mais recentes que empregaram a equação SAFT para descrever sistemas contendo CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Dentre este conjunto de publicações avaliadas o objetivo maior foi avaliar a capacidade de predição do equilíbrio de fases.

GARCÍA *et al.* (2004) avaliaram o emprego da equação PC-SAFT na predição de equilíbrio de fases e suas propriedades em misturas binárias entre CO<sub>2</sub> e n-alcenos (C<sub>2</sub> a C<sub>20</sub>). Os autores enfatizaram que a forma não esférica das moléculas e a interação eletrostática do momento quadrupolar do CO<sub>2</sub> ocasionam efeitos ani-

sotrópicos na interação molecular e são responsáveis pela não idealidade observada nos sistemas CO<sub>2</sub>/alcanos. Para descrever os fenômenos observados nesses sistemas foi proposto o emprego de modelos que levam em conta o formato das moléculas e as interações intermoleculares. A PC-SAFT foi capaz de prever satisfatoriamente regiões de ELV, ELL e ELLV com apenas um parâmetro de interação binária  $k_{ij}$ , apresentando superioridade em relação à VR-SAFT, já que esse último modelo exige um parâmetro adicional e os parâmetros de componente puro precisam ser reescalados para se representar adequadamente o equilíbrio de fases. O modelo PC-SAFT foi capaz ainda de prever acuradamente a densidade da fase líquida (oleosa) quando comparado ao modelo SRK e ainda previu o efeito barotrópico (inversão de densidade) para os sistemas CO<sub>2</sub>/n-pentadecano e CO<sub>2</sub>/n-hexadecano.

TIHIC *et al.* (2006) investigaram a habilidade de uma equação PC-SAFT simplificada na predição do equilíbrio de fases em sistemas assimétricos como misturas binárias de gases e alcanos com outros hidrocarbonetos mais pesados. Dentre as misturas consideradas, foram avaliados os sistemas CO<sub>2</sub>/eicosano (C<sub>20</sub>), CO<sub>2</sub>/octacosano (C<sub>28</sub>), CO<sub>2</sub>/hexatriacontano (C<sub>36</sub>) em faixas de temperatura e pressão de 323 a 423 K e 0 a 100 bar, respectivamente. O modelo foi capaz de representar satisfatoriamente o ELV para composição molar global de CO<sub>2</sub> inferior a 60%. Os parâmetros de interação binária obtidos demonstraram a habilidade da PC-SAFT em descrever esses sistemas: valores reduzidos, pouco sensíveis em relação à temperatura e pouco dependentes do número de carbono do alcano ( $k_{CO_2/C_{20}} = 0,06$  e  $k_{CO_2/C_{28}} = k_{CO_2/C_{36}} = 0,04$ ).

NGUYEN-HUYNH *et al.* (2008) propuseram uma extensão do método de estimação de  $k_{ij}$  para sistemas assimétricos e testaram seu desempenho em misturas binárias de CO<sub>2</sub>/n-alcanos. O método foi desenvolvido inicialmente por TAMOUZA *et al.* (2004) e utilizou o conceito de contribuição de grupo para desenvolver uma relação de  $k_{ij}$  em função dos parâmetros de componente puro apenas. Os autores avaliaram o método utilizando uma equação GC-PC-SAFT polar, isto é, uma equação PC-SAFT associada a um termo quadrupolar e com uma abordagem de contribuição de grupo para predição de  $k_{ij}$ . Os desvios obtidos para pressão de vapor situaram-se na faixa de 3-4%, mesmo próximo ao ponto crítico da mistura. Os parâmetros de interação binária variaram de 0,01 a 0,03 para alcanos até C<sub>10</sub> e de 0,03 a 0,04 para alcanos superiores. Aqui é relevante comparar os resultados da PC-SAFT contendo um termo quadrupolar com as demais formas da equação. A inclusão do termo quadrupolar tende a reduzir os valores de  $k_{ij}$  quando comparados aos resultados do artigo original da PC-SAFT:  $k_{CO_2/C_3} = 0,11$  e  $k_{CO_2/C_7} = 0,13$  (GROSS e SADOWSKI, 2001) vs.  $k_{CO_2/C_3} = 0,01$  e  $k_{CO_2/C_7} = 0,03$  (NGUYEN-HUYNH *et al.*, 2008). Essa diferença entre os valores de  $k_{ij}$  é mais evidente para os primeiros hidrocarbonetos da série homóloga dos n-alcanos. Para as moléculas

mais pesadas não são encontradas diferenças significativas entre as duas abordagens: 0,04 a 0,06 (TIHIC *et al.*, 2006) vs. 0,03 a 0,04 (NGUYEN-HUYNH *et al.*, 2008). Esse fato sugere que a interação quadrupolar é mais significativa em misturas menos assimétricas devendo-se ter precaução ao se desprezar esse tipo de interação na modelagem desses sistemas

TANG e GROSS (2010) também avaliaram a predição do equilíbrio de fases em misturas contendo CO<sub>2</sub> a partir da adição de um termo polar à PC-SAFT. Foram obtidos melhores resultados através da equação polar quando comparada à PC-SAFT convencional, exceto para o sistema CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, no qual não se observou melhorias significativas na predição do equilíbrio de fases. Embora pareça uma contradição em relação à conclusão elaborada no parágrafo anterior, os autores atribuíram esse resultado à não consideração da interação de octopolo existente na molécula do metano. Nos demais casos os parâmetros de interação  $k_{ij}$  obtidos foram significativamente menores quando o termo polar foi considerado. Como os autores avaliaram apenas moléculas pequenas (C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub>), não foi verificada a convergência entre os parâmetros de interação obtidos via PC-SAFT e PPC-SAFT, esperada para moléculas de cadeia longa.

CUMICHEO *et al.* (2014) obtiveram resultados acurados para predição de densidade e tensão interfacial em misturas binárias de CO<sub>2</sub> e n-alcenos (n-dodecano, n-tridecano e n-tetradecano) a 344,15 K e pressões de 0,1 a 14 MPa. Nesse trabalho foi empregado uma equação do tipo VR-SAFT modificada para moléculas cujos segmentos interagem de acordo com o potencial de Mie, dando origem a VR-SAFT Mie. Essa equação faz parte de uma abordagem que utiliza o conceito de contribuição de grupo para a SAFT, denominada SAFT- $\gamma$ . Foi reportado um desvio máximo na predição da densidade de 3,5% para fase rica em hidrocarboneto e de 4,3% para a fase rica em CO<sub>2</sub>. O desvio da predição foi maior em condições de altas pressão e para o n-tetradecano.

LOBANOVA *et al.* (2016) fizeram uso da equação SAFT- $\gamma$  Mie para prever o equilíbrio de fases e as propriedades de misturas envolvendo H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e n-alcenos. Foi reportado, mesmo com o ajuste de um único parâmetro de interação, bons resultados para a predição da composição das fases em equilíbrio e suas densidades (inclusive descrevendo o fenômeno barotrópico). Com o modelo SAFT- $\gamma$  Mie foi possível gerar diagramas de fases tridimensionais  $PTx$  dos sistemas binários englobando regiões de ELV e ELL. Os resultados demonstraram que o modelo superestimou os pontos críticos das misturas, levando eventualmente a conclusões errôneas quanto ao comportamento qualitativo do equilíbrio de fases (previsão de imiscibilidade entre a fase rica em CO<sub>2</sub> e a fase rica em hidrocarboneto na região de alta composição global de CO<sub>2</sub> e alta pressão, enquanto os dados experimentais demonstram miscibilidade total das duas fases).



QUINTEROS-LAMA e LLOVELL (2018) buscaram associar os diferentes fenômenos observados no equilíbrio de fases de misturas compostas de CO<sub>2</sub> e n-alcanos a partir de uma perspectiva teórica utilizando a versão polar da EDE PC-SAFT, PPC-SAFT. No modelo PPC-SAFT as contribuições de todos efeitos ocasionados por interações do tipo dipolo-dipolo (*dd*), dipolo-quadrupolo (*dq*), quadrupolo-quadrupolo (*qq*) e por polaridade induzida (*pi*) são agrupados no termo  $a^p$ . Considerando-se que não há associação nos sistemas CO<sub>2</sub>/n-alcanos, a energia livre de Helmholtz residual é determinada pela Eq. 2.33:

$$a(T, \rho)^r = a^{seg} + a^{cad} + a^p \quad (2.33)$$

em que  $a^p = a^{dd} + a^{qq} + a^{dq} + a^{pi}$ , e como o CO<sub>2</sub> é a única molécula polar do sistema, apenas o termo  $a^{qq}$  foi considerado.

A abordagem adotada permitiu descrever satisfatoriamente os fenômenos azeotrópicos e barotrópicos, foi possível descrever o efeito de condensação retrógrada (quando mais de um ponto de orvalho é observado para uma dada composição global) e a transição crítica que ocorre entre os diagramas de fase do tipo II, III e IV (VAN KONYNENBURG, 1968; VAN KONYNENBURG e SCOTT, 1980), nesses sistemas.

### 2.4.3 CPA

KONTOGEOORGIS *et al.* (1996) propuseram uma equação de estado para fluidos associativos aliando a simplicidade das EOS cúbicas tradicionais a um termo de associação proveniente da teoria das perturbações, similar àquele presente nas equações SAFT. A equação de estado obtida ficou conhecida como CPA (*cubic plus associating*). A versão da CPA proposta por YAKOUMIS *et al.* (1997) utiliza a EOS SRK e é definida em termos do fator de compressibilidade  $Z$ :

$$Z^{CPA} = Z^{SRK} + Z^{assoc} \quad (2.34)$$

em que:

$$Z^{SRK} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT(V+b)} \quad (2.35)$$

$$Z^{assoc} = \sum_i x_i \sum_j \rho_j \sum_A \left[ \left( \frac{1}{X_{j,A}} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X_{j,A}}{\partial \rho_i} \right] \quad (2.36)$$

A Eq. 2.35 é a forma clássica da EOS SRK escrita em termos do fator de compressibilidade. Os parâmetros  $a$  e  $b$  podem ser obtidos a partir de regras quadráticas de mistura do tipo van der Waals (Eqs. 2.3 a 2.6).

O triplo somatório na Eq. 2.36, do mais interno para o mais externo, representa o somatório sobre todos os sítios de associação  $A$  do componente  $j$ , o somatório sobre todos os componentes  $j$  e o somatório sobre todos os componentes  $i$ . As quantidades presentes na parcela  $Z^{assoc}$  já foram definidas na Seção 2.4.2, onde a contribuição das interações associativas da equação SAFT foi apresentada.

A equação CPA exige regras de mistura adequadas para determinação dos parâmetros  $a$  e  $b$  da EOS SRK, o que demanda pelo menos um parâmetro de interação binária para determinação do parâmetro  $a$  (Eq. 2.3). Para sistemas em que a associação ocorre apenas entre as moléculas de um mesmo componente, isto é, uma molécula do componente  $i$  se associa apenas com uma molécula do componente  $i$ , não há necessidade de regras de mistura para descrever o potencial  $\phi(d)$  nem o volume de associação  $K$ . Porém, nos casos em que ocorre associação cruzada entre as moléculas dos diversos componentes do sistema, são necessárias regras de mistura para definir esses parâmetros. Nesses casos, as regras de misturas podem conter parâmetros de interação binária assim como ocorre na determinação do parâmetro energético  $a$ .

A seguir são apresentados a análise de algumas publicações que empregaram a equação CPA em sistemas contendo  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos.

OLIVEIRA *et al.* (2011) avaliaram o emprego da equação CPA para misturas binárias de  $\text{CO}_2$  e alcanos em condições de temperatura e pressão situadas entre 277,65 K-418,3 K e 10-350 bar, cobrindo todo o espectro de composição global de  $\text{CO}_2$ . Nesse trabalho foi demonstrada a importância de se considerar as interações polares entre as moléculas de  $\text{CO}_2$  na qualidade da predição do equilíbrio de fases. Ao se considerar o  $\text{CO}_2$  um fluido auto-associativo (esquemas 2B e 4C) e não apenas uma espécie inerte, a equação CPA foi capaz de descrever satisfatoriamente os 19 sistemas binários avaliados, com apenas um parâmetro de interação binária  $k_{ij}$  (para definição do  $a$  da EOS SRK). Além disso foram obtidos baixos valores de  $k_{ij}$ , independentes da temperatura e do número de carbono da série homóloga de n-alcanos até o eicosano, a partir do qual passou a apresentar um dependência

linear e decrescente com o número de carbono. Ao se considerar o CO<sub>2</sub> como um inerte foram necessários valores de  $k_{ij}$  mais elevados para correlacionar os dados experimentais. A predição do equilíbrio de fases foi satisfatória mesmo para pressões elevadas, apresentando desempenho comparável àquelas reportadas utilizando-se a equação SAFT. Os autores ainda pontaram como vantagem em relação à SAFT o menor número de parâmetros de componente puro necessários pela CPA.

TSIVINTZELIS *et al.* (2015) também avaliaram o desempenho da equação CPA para sistemas binários CO<sub>2</sub>/n-alcenos. A qualidade de predição da CPA com diferentes esquemas de associação para o CO<sub>2</sub>, foi comparada àquela obtida via SRK, PR e SAFT. Os autores realizaram uma análise exaustiva das características dos parâmetros de interação estimados para cada um dos modelos empregados. Os parâmetros foram comparados quanto a sua magnitude, dependência com a temperatura e dependência com número de carbono do hidrocarboneto. Dos três esquemas de auto-associação propostos para o CO<sub>2</sub>, aqueles que consideraram 2 átomos receptores de elétron e pelos menos um átomo doador de elétron (3B e 4C) descreveram melhor os sistemas. Os autores atribuíram esse resultado ao fato de que apesar das interações de quadrupolo entre as moléculas de CO<sub>2</sub> não serem consideradas na equação CPA, a adição de associações intermoleculares CO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> podem indireta e efetivamente compensar essa ausência. Em outras palavras, mesmo não havendo evidência experimental de associações fortes entre moléculas de CO<sub>2</sub>, a inclusão desse tipo de interação no modelo CPA acaba representando os efeitos de quadrupolo. Os valores de  $k_{ij}$  obtidos foram decrescentes com o número de carbono das cadeias de hidrocarboneto e independentes da temperatura. Maiores valores de  $k_{ij}$  foram encontrados quando a EOS SRK foi empregada ou quando a associação intermolecular do CO<sub>2</sub> não foi levada em consideração. Dentre os casos em que a auto-associação do CO<sub>2</sub> foi considerada, os esquemas 3B e 4C mostraram valores de  $k_{ij}$  mais baixos e próximos entre si, enquanto o esquema 2B apresentou os menores valores de  $k_{ij}$ . Os esquemas 3B e 4C foram eleitos superiores ao 2B, pelo menos para cadeias com menor número de carbono ( $n \leq 20$ ), devido à capacidade dos dois primeiros esquemas descreverem esses sistemas mesmo na ausência de parâmetros de interação ( $k_{ij} = 0$ ). Para alcanos maiores ( $21 \leq n \leq 36$ ), foi observada uma melhor predição da pressão de bolha pela equação SRK, mesmo quando nenhum parâmetro de interação foi utilizado. Esse fenômeno embora contraditório, uma vez que a EOS SRK forneceu os maiores valores de  $k_{ij}$ , evidencia que há uma diferença significativa no modo como o CO<sub>2</sub> interage com hidrocarbonetos leves e pesados. Esse fato pode ser interpretado com uma menor influência do efeito associativo/quadrupolar no comportamento de misturas binárias de CO<sub>2</sub> com alcanos de cadeias longas. Os autores ainda compararam os resultados dos parâmetros de interação obtidos pela equações CPA e SAFT. As equações SAFT que não consideram um termo quadru-

polar apresentam  $k_{ij}$  da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos via PR. O valor do parâmetro de interação reduz significativamente ao se considerar um termo de quadrupolo na equação PC-SAFT. Além disso, os valores de  $k_{ij}$  são constantes em relação ao número de carbono do hidrocarboneto e não decrescente como observado nos modelos CPA/SRK. Essa vantagem pode ser atribuída ao fato da PC-SAFT considerar uma referência de segmento rígido e um termo de cadeia oriundo da aproximação de segunda ordem da teoria das perturbações. Essa capacidade da PC-SAFT polar de fornecer parâmetros de interação mais uniformes e independentes da temperatura, apontam preliminarmente sua superioridade em relação à CPA. De todo modo, até aqui a equação CPA não levou em conta termos quadrupolares na sua formulação.

Moléculas lineares como o  $\text{CO}_2$  apresentam distribuição desigual de cargas o que origina um momento quadrupolar. O carbono central apresenta carga parcial positiva enquanto os átomos de oxigênio apresentam carga negativa. Gerando forças repulsivas e atrativas intermoleculares.

$$\ddot{\text{O}}^{\delta-} = \text{C}^{\delta+} = \ddot{\text{O}}^{\delta-}$$

O momento quadrupolar e a assimetria relacionada ao tamanho molecular do  $\text{CO}_2$  são consideradas como as principais razões para o surgimento equilíbrio líquido-líquido com hidrocarbonetos e a pelo formação de azeótropo com hidrocarbonetos mais leves (BJØRNER e KONTORGEOGIS, 2016). As equações de estado cúbicas como PR ou SRK não levam em consideração efeitos associativos e tratam o  $\text{CO}_2$  com um gás inerte apenas. Mesmo em equações mais modernas, como a equação SAFT, apenas forças dispersivas são consideradas para o  $\text{CO}_2$ .

Mais recentemente BJØRNER e KONTORGEOGIS (2016) investigaram a predição do equilíbrio entre  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos através de uma equação de estado CPA modificada (qCPA). Um termo de interação quadrupolar foi associado a expressão clássica da equação CPA. A expressão da qCPA pode ser escrita a partir da soma de três parcelas que contribuem para determinação da energia livre de Helmholtz molar residual do sistema:

$$a^r(T, \rho) = a^{SRK}(T, \rho) + a^{assoc}(T, \rho) + a^{quad}(T, \rho) \quad (2.37)$$

Foram reportados melhores resultados na predição de ELV e ELL para sistemas binários  $\text{CO}_2$ /n-alcenos. A correlação do modelo com dados experimentais forneceu BIPs significativamente menores em relação à abordagem CPA clássica. Boas predições também foram encontradas em misturas de  $\text{CO}_2$  com fluidos associativos como água e álcoois quando o efeito de solvatação do  $\text{CO}_2$  foi levado em consideração.

NIM (2016) também avaliou os benefícios da inclusão de um termo quadrupolar à estrutura da equação SRK. A equação obtida foi denominada qSRK. Foram avaliados 10 sistemas formados por misturas de hidrocarbonetos leves e CO<sub>2</sub> a alta pressão. Apenas dois sistemas contemplaram HCs superiores a C<sub>10</sub>. As predições de equilíbrio de fases e cálculo de densidade obtidas via qSRK foram confrontados com dados experimentais e com os resultados equação SRK. A adição do termo quadrupolar foi capaz de reduzir o desvio observado entre os valores preditos e os dados experimentais, apenas para alguns dos sistemas avaliados. Nos demais casos a qualidade da predição foi insensível à inclusão do termo quadrupolar. O modelo qSRK não foi capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento do CO<sub>2</sub> próximo à região crítica. Foram reportadas dificuldades de convergência numérica nos algoritmos de cálculo de *flash*. Esse fato foi associado à maior complexidade da equação de estado obtida ao se incluir o termo quadrupolar (já que número de raízes esperadas para  $Z$  passa de três para cinco).

#### 2.4.4 GERG

A equação de estado GERG foi concebida devido à necessidade de modelos capazes de descrever acuradamente o comportamento de misturas de gás natural. A equação que se passou a denominar GERG-2004 (KUNZ *et al.*, 2007) contempla um conjunto de 18 componentes: 10 hidrocarbonetos (C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> com *i*-C<sub>4</sub> e *i*-C<sub>5</sub>) além de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, He e Ar. Mais tarde uma versão expandida, GERG-2008 (KUNZ e WAGNER, 2012), foi desenvolvida contemplando também C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> e H<sub>2</sub>S.

A GERG foi desenvolvida a partir do ajuste do modelo a um extenso conjunto experimental de propriedades de sistemas mistura binária. Essa equação é válida para uma faixa ampla de temperatura e pressão ( $60 \text{ K} \leq T \leq 700 \text{ K}$  e  $P \leq 700 \text{ bar}$ ).

Note que embora não seja uma equação específica para prever o comportamento de misturas de óleo/hidrocarbonetos pesados contendo elevado teor de CO<sub>2</sub>, a GERG é uma equação útil para predição das propriedades da fase rica em CO<sub>2</sub> formada no equilíbrio óleo/CO<sub>2</sub>. Essa fase é formada por uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> (~90% mol) e hidrocarbonetos leves como metano e etano. Alguns resultados apresentados por KUNZ *et al.* (2007) demonstraram a capacidade do modelo GERG de prever acuradamente densidade e composição de equilíbrio em misturas de hidrocarboneto com até 90% de CO<sub>2</sub>.

O modelo GERG é baseado em aproximações multifluido sendo explícita na energia livre de Helmholtz  $a$  que possui como variáveis canônicas, a densidade  $\rho$ , a temperatura  $T$  e composição molar da mistura  $x_i$ . A energia livre de Helmholtz é escrita na sua forma adimensional  $\alpha = a/(RT)$  e é composta por uma parcela representando o comportamento da mistura no estado de gás ideal,  $\alpha^{gi}$ , e uma outra

residual,  $\alpha^r$ , que leva em conta os efeitos de mistura:

$$\alpha(\delta, \tau, x_i) = \alpha^{gi}(\rho, T, x_i) + \alpha^r(\delta, \tau, x_i) \quad (2.38)$$

em que  $\delta$  e  $\tau$  correspondem à densidade reduzida ( $\delta = \rho/\rho_{red}$ ) e ao inverso da temperatura reduzida ( $\tau = T_{red}/T$ ) da mistura respectivamente. As funções  $\rho_{red}$  e  $T_{red}$ , são as funções de redução e dependem da composição da mistura. Em uma abordagem tradicional essas funções se reduzem às clássicas regras de mistura quadráticas que são funções apenas das propriedades críticas:

$$\frac{1}{\rho_{c,ij}} = \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.39)$$

$$T_{c,ij} = (T_{c,i}T_{c,j})^{0,5} \quad (2.40)$$

O modelo GERG utiliza entretanto uma classe de funções de redução assimétricas. Essa característica permite uma predição mais acurada das propriedades de misturas, especialmente em sistemas com efeitos de mistura relevantes:

$$\frac{1}{\rho_{red}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{v,ij} \gamma_{v,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{v,ij}^2 x_i + x_j} \frac{1}{8} \left( \frac{1}{\rho_{c,i}^{1/3}} + \frac{1}{\rho_{c,j}^{1/3}} \right)^3 \quad (2.41)$$

$$T_{red} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \beta_{T,ij} \gamma_{T,ij} \frac{x_i + x_j}{\beta_{T,ij}^2 x_i + x_j} (T_{c,i}T_{c,j})^{0,5} \quad (2.42)$$

em que  $\beta_{v,ij}$ ,  $\gamma_{v,ij}$ ,  $\beta_{T,ij}$  e  $\gamma_{T,ij}$  são parâmetros binários. A contribuição da parcela de gás ideal na Eq. 2.38 é facilmente obtida pela soma da energia livre de Helmholtz de gás ideal de cada espécie ponderada pela sua fração molar ( $\sum x_i \alpha_i^{gi}$ ) mais o efeito entrópico ( $\sum x_i \ln x_i$ ), de acordo com a Eq. 2.43:

$$\alpha^{gi}(\rho, T, x_i) = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \alpha_i^{gi}(\rho, T) + \ln x_i \right] \quad (2.43)$$

A função residual,  $\alpha^r(\delta, \tau, x_i)$ , na Eq. 2.38, é obtida através da abordagem multifluido sendo formada por uma parcela residual de cada componente  $i$ ,  $\alpha_i^r$ , e uma função da partição,  $\Delta\alpha^r$ :

$$\alpha^r(\delta, \tau, x_i) = \sum_{i=1}^N x_i \alpha_i^r(\delta, \tau) + \Delta \alpha^r(\delta, \tau, x_i) \quad (2.44)$$

A função de partição é obtida através do somatório das funções de partição binárias  $\Delta \alpha_{ij}^r$ :

$$\Delta \alpha^r(\delta, \tau, x_i) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Delta \alpha_{ij}^r(\delta, \tau, x_i) \quad (2.45)$$

em que  $\Delta \alpha_{ij}^r(\delta, \tau, x_i) = x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau)$  sendo  $F_{ij}$  uma parâmetro adicional:

Unindo as Eqs. 2.43 a 2.45 com a Eq. 2.38, a energia livre de Helmholtz pode ser escrita em termos da energia do componente  $i$  no estado de gás ideal ( $\alpha_i^{gi}$ ), da energia residual do componente  $i$  ( $\alpha_i^r$ ) e da energia residual de interação entre os componentes  $i$  e  $j$  ( $\alpha_{ij}^r$ ):

$$\alpha(\delta, \tau, x_i) = \sum_{i=1}^N x_i \left[ \alpha_i^{gi}(\rho, T) + \ln x_i \right] + \sum_{i=1}^N x_i \alpha_i^r(\delta, \tau) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j F_{ij} \alpha_{ij}^r(\delta, \tau) \quad (2.46)$$

as funções  $\alpha_i^{gi}$ ,  $\alpha_i^r$  e  $\alpha_{ij}^r$  são determinadas pelas Eqs. 2.47 a 2.49:

$$\alpha_i^{gi}(\rho, T) = \frac{R^*}{R} \left\{ \ln \left( \frac{\rho}{\rho_{c,i}} \right) + n_{i,1}^{gi} + n_{i,2}^{gi} \left( \frac{T_{c,i}}{T} \right) + n_{i,3}^{gi} \ln \left( \frac{T_{c,i}}{T} \right) + \sum_{k=4,6} n_{i,k}^{gi} \ln \left| \sinh \left( \vartheta_{i,k}^{gi} \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| - \sum_{k=5,7} n_{i,k}^{gi} \ln \left| \cosh \left( \vartheta_{i,k}^{gi} \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right| \right\} \quad (2.47)$$

$$\alpha_i^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,i}} n_{i,k} \delta^{d_{i,k}} \tau^{t_{i,k}} + \sum_{k=K_{Pol,i}+1}^{K_{Pol,i}+K_{exp,i}} n_{i,k} \delta^{d_{i,k}} \tau^{t_{i,k}} e^{(-\delta^{c_{i,k}})} \quad (2.48)$$

$$\alpha_{ij}^r(\delta, \tau) = \sum_{k=1}^{K_{Pol,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} + \sum_{k=K_{Pol,ij}+1}^{K_{Pol,ij}+K_{exp,ij}} n_{ij,k} \delta^{d_{ij,k}} \tau^{t_{ij,k}} e^{[-\eta_{ij,k}(\delta-\varepsilon_{ij,k})^2 - \beta_{ij,k}(\delta-\gamma_{ij,k})]} \quad (2.49)$$

Os coeficientes e expoentes para os componentes puros ( $n_{i,k}^{gi}$ ,  $\vartheta_{i,k}^{gi}$ ,  $n_{ij,k}$ ,  $d_{i,k}$ ,  $t_{i,k}$ ,  $c_{i,k}$ ) e para cada par ( $n_{i,k}$ ,  $d_{ij,k}$ ,  $t_{ij,k}$ ,  $\eta_{ij,k}$ ,  $\varepsilon_{ij,k}$ ,  $\gamma_{ij,k}$ ) estão tabelados em KUNZ e WAGNER

(2012).

NIM (2016) avaliou a capacidade de predição da equação GERG-2008 para 8 sistemas contendo CO<sub>2</sub> e misturas de hidrocarbonetos leves a alta pressão. Foram realizadas predições de densidade para a fase vapor e também de equilíbrio de fases líquido-vapor. Os resultados obtidos foram confrontados com dados experimentais e com a predição via SRK e qSRK. A superioridade da GERG-2008 em relação aos demais modelos foi observada, principalmente na predição das propriedades de fase líquida a baixas temperaturas. O potencial da GERG-2008 também foi evidenciado para a predição da densidade em misturas contendo elevados teores de CO<sub>2</sub> ( $\geq 70\%$  mol).



# Capítulo 3

## Método Proposto

O objetivo deste trabalho foi propor um processo viável de separação submarina de  $\text{CO}_2$  levando-se em conta as particularidades do equilíbrio de fases existente em misturas de óleo rica em  $\text{CO}_2$ . Para tanto, um fluido de reservatório hipotético contendo 75% de  $\text{CO}_2$  a 150 bar e  $40^\circ\text{C}$  foi considerado. Para avaliar a dinâmica do processo e as estratégias de controle propostas, um modelo matemático constituído por um conjunto de equações algébrico-diferenciais (EAD) foi desenvolvido e implementado no simulador de processo EMSO (SOARES e SECCHI, 2003). Um pacote termodinâmico apropriado, denominado *CO<sub>2</sub>Therm*, foi construído em C++ e acoplado ao modelo na forma de *plug-in* para o cálculo de equilíbrio de fases e determinação das propriedades físico-químicas das correntes de processo. Foram propostas duas abordagens de controle distintas visando à estabilização do processo e uma separação eficiente de  $\text{CO}_2$ , o controle PID clássico e o controle preditivo baseado em modelo, MPC. O controle de processo foi implementado com auxílio de ferramentas pré-existentes no Matlab/Simulink sendo necessário realizar uma integração entre o EMSO e o Simulink. Os controladores PID foram implementados tanto no EMSO quanto no Matlab enquanto o controlador MPC foi integralmente desenvolvido no Matlab.

Ao longo deste capítulo há uma descrição detalhada do desenvolvimento do *plug-in* termodinâmico *CO<sub>2</sub>Therm* e da elaboração do modelo do processo. Além disso, foram abordados aspectos relacionados à implementação das estratégias de controle como: leis de controle, sintonia, identificação de modelos e a integração EMSO/Matlab.

### 3.1 $\text{CO}_2$ Therm

O *plug-in* *CO<sub>2</sub>Therm* foi desenvolvido para lidar com o cálculo de propriedades termodinâmicas, o que envolve a implementação de alguns métodos para determinação de entalpia, densidade, fugacidade, etc. Além desses métodos foram imple-

mentados também algoritmos de estabilidade e de cálculo de flash bifásico e trifásico. Todos os cálculos foram realizados a partir da equação de estado Peng-Robinson. O programa foi desenvolvido na linguagem de programação C++ utilizando a IDE (*Integrated Development Environment*) do Visual Studio 2015 e foi compilado na forma de um arquivo .dll utilizando um encapsulamento apropriado para integração com o EMSO.

Além dos métodos principais, contendo os algoritmos de cálculo de equilíbrio de fases e as rotinas para determinação de propriedades físico-químicas, foram implementados também, alguns métodos auxiliares. Esses métodos buscaram otimizar e garantir um bom desempenho para o código, e estão relacionados, por exemplo, à busca das propriedades termodinâmicas de componentes puros e dos parâmetros de interação binária. A Tabela 3.1 resume os principais métodos implementados no aplicativo evidenciando suas variáveis independentes (temperatura  $T$ , pressão  $P$ , composição global  $z_i$ , composição da mistura  $x_i$ , componentes “comp” e equação de estado “EOS”). O cálculo das propriedades termodinâmicas foi implementado a partir da abordagem da energia livre de Gibbs residual molar  $G^R$ , como uma função geradora das demais propriedades. Na Seção A.2 do Apêndice A pode ser encontrada a fundamentação teórica que permitiu o desenvolvimento destas relações de geração e a sua aplicação particular a equações de estado cúbicas. O cálculo de flash foi implementado a partir de algoritmos  $PT$  isotérmico. O algoritmo de flash bifásico buscou descrever o equilíbrio entre a fase oleosa ( $L_1$ ) e fase rica em  $CO_2$  ( $L_2$  ou  $V$ ), isto é, um ELV ou ELL a depender do estado em que se encontra a fase rica em  $CO_2$ . Por outro lado, o algoritmo de flash trifásico buscou descrever a presença da fase aquosa ( $L_3$ ) na mistura, resolvendo um problema de ELLV ou ELLL. Ambos algoritmos foram customizados para descrever sistemas contendo óleo,  $CO_2$  e água.

Tabela 3.1: Principais métodos do  $CO_2Therm$ .

Método	Entrada	Descrição
Pbol	$T, P, z_i,$ comp, EOS	Determina a pressão do ponto de bolha de uma determinada mistura.
Flash-2P	$T, P, z_i,$ comp, EOS	Realiza um cálculo de flash bifásico $\phi$ - $\phi$ retornando a fração molar e a composição de equilíbrio das fases em equilíbrio.
Flash-3P	$T, P, z_i,$ comp, EOS	Realiza um cálculo de flash trifásico $\phi$ - $\phi$ - $\phi$ retornando a fração molar e a composição de equilíbrio das fases em equilíbrio.
Michelsen	$T, P, z_i,$ comp, EOS	Determina a estabilidade de uma mistura a partir de uma EOS específica.
$H$	$T, P, x_i,$ comp, EOS	Retorna a entalpia molar de uma determinada mistura.
$\rho$ ou $V$	$T, P, x_i,$ comp, EOS	Retorna a densidade molar ou o volume molar de uma determinada mistura.
$\phi$	$T, P, x_i,$ comp, EOS	Retorna um vetor com a fugacidade das espécies em uma determinada mistura.
$Z$	$T, P, x_i,$ comp, EOS	Determina o fator de compressibilidade de uma determinada mistura.
Psat	$T, \text{comp}$	Retorna um vetor contendo a pressão de saturação das espécies. O modelo adotado é o mesmo utilizado no pacote termodinâmico, $VRTherm$ do EMSO.
Henry	$T, \text{comp}$	Retorna um vetor contendo a constante de Henry das espécies.

### 3.1.1 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades de mistura como entalpia  $H$ , volume molar  $V$  e fugacidade  $\hat{f}_i$ , podem ser determinadas a partir do conhecimento da função para a energia livre de Gibbs residual. As relações fundamentais que associam  $G^R$  à forma residual dessas propriedades estão contidas no Apêndice A (Eqs. A.34 a A.36) e são rerepresentadas a seguir:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[ \frac{\partial G^R / RT}{\partial T} \right]_{P,N} \quad \frac{V^R}{RT} = \left[ \frac{\partial G^R / RT}{\partial P} \right]_{T,N} \quad \ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial G^R / RT}{\partial N_i} \right]_{P,T,N_{j \neq i}}$$

A energia de Gibbs pode ser obtida pela Eq. A.42:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^\rho (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 - \ln Z$$

A relação de dependência do fator de compressibilidade  $Z$  com a densidade molar  $\rho$  é obtida através da definição de uma equação de estado que descreva satisfatoriamente o sistema. Neste trabalho foi adotada a EOS PR. Uma forma genérica de representação de equações de estado cúbicas (Eq. A.44) foi empregado na implementação dos métodos:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)}$$

em que  $\epsilon$  e  $\sigma$  são parâmetros específicos da EOS e  $a(T)$  e  $b$  representam o parâmetro energético e o co-volume respectivamente. Uma outra forma de apresentação da EOS acima é particularmente útil para solução da integral na equação de  $G^R$ :

$$Z = \frac{1}{1 - \rho b} - q \frac{\rho b}{(1 + \epsilon \rho b)(1 + \sigma \rho b)}$$

em que:

$$q(T, P) = \frac{a(T)}{bRT}$$

O desenvolvimento mostrado até aqui é suficiente para apresentação das implementações dos métodos no *CO<sub>2</sub> Therm*. O detalhamento do equacionamento termodinâmico, passo-a-passo, pode ser encontrado no Apêndice A.

**Fator de Compressibilidade  $Z$ :** O fator de compressibilidade foi calculado com auxílio de uma biblioteca específica de determinação de raízes de polinômio. A seguinte forma polinomial de  $Z$  organizada em termos das funções  $\beta(T, P)$  e  $q(T, P)$  foi empregada:

$$Z^3 + Z^2 [\beta (\epsilon + \sigma - 1) - 1] + Z \beta [\epsilon \sigma \beta - (\beta + 1) (\epsilon + \sigma) + q] - [(\beta + 1) (\epsilon \sigma \beta^2) + q \beta^2] = 0 \quad (3.1)$$

em que:

$$\beta(T, P) = \frac{bP}{RT}$$

**Volume molar  $V$  e densidade  $\rho$ :** Essas propriedades foram obtidas diretamente a partir do fator de compressibilidade:

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad \text{e} \quad \rho = \frac{1}{V} \quad (3.2)$$

**Entalpia:** A entalpia da mistura foi calculada a partir da entalpia residual e da entalpia do sistema em estado de gás ideal:

$$H = H^R + H^{gi} \quad (3.3)$$

Para equações de estado cúbicas:

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + T \left( \frac{dq}{dT} \right) I \quad (3.4)$$

em que:

$$I = \frac{\rho b}{1 + \epsilon \rho b} = \frac{\beta}{Z + \epsilon \beta}, \quad \text{se } \epsilon = \sigma \quad (3.5)$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{1 + \sigma \rho b}{1 + \epsilon \rho b} \right) = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{Z + \sigma \beta}{Z + \epsilon \beta} \right), \quad \text{se } \epsilon \neq \sigma \quad (3.6)$$

a entalpia de gás ideal é uma função apenas da temperatura e pode ser obtida a partir da Eq. 3.7:

$$H^{gi} - H^{gi,0} = \int_{T^0}^T C_p dT \quad (3.7)$$

**Coefficiente de fugacidade  $\hat{\phi}_i$ :** O coeficiente de fugacidade do componente  $i$  foi determinado a partir da derivada parcial de  $G^R$  em relação ao número de mol do componente  $i$ ,  $N_i$ . Para as equações de estado cúbicas,  $G^R$  pode ser escrita como:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI \quad (3.8)$$

e sua derivada parcial em relação a  $N_i$  é dada por:

$$\ln \widehat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln Z - \beta - \left. \frac{\partial(Nq)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (3.9)$$

com:

$$\left. \frac{\partial(Nq)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} = q \left( 1 + \frac{1}{a} \left. \frac{\partial(Na)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} - \frac{b_i}{b} \right) \quad (3.10)$$

Para a regra de mistura quadrática dada pela Eq. 2.3, tem-se:

$$\left. \frac{\partial(Na)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^r 2z_i (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) - \sum_{i=1}^r z_i z_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (3.11)$$

### 3.1.2 Flash-2P

O algoritmo de flash bifásico implementado utilizou a abordagem  $\phi$ - $\phi$  para a determinação do estado de equilíbrio. O critério de equilíbrio de igualdade do potencial químico da espécie  $i$  é equivalente ao critério de igualdade de fugacidade. O equilíbrio termodinâmico está associado a um estado de máxima entropia ou equivalentemente a um estado de mínima energia. Na Seção A.3 do Apêndice A foi mostrado que o estado de equilíbrio corresponde a um estado do sistema com número de fases, composição e propriedades intensivas definidas de tal maneira que a energia do sistema é a mínima possível para um determinada condição de pressão e temperatura. Esse é um princípio fundamental e a partir dele o equilíbrio termodinâmico pode ser formulado como um problema de otimização (energia mínima ou entropia máxima), onde as variáveis de decisão passam a ser o número de fases existentes no sistema e suas propriedades.

A formulação adotada neste trabalho para determinação do cálculo de flash, em particular do equilíbrio químico, foi baseada no atendimento da condição de otimalidade de primeira ordem apenas. Essa é uma simplificação usual que reduz o problema de otimização a solução de um sistema de equações algébricas não-lineares. Essa abordagem apesar de atender a uma condição necessária para a otimização, não é suficiente para determinar a estabilidade das fases encontradas no sistema. Esse inconveniente foi contornado pela implementação do método de estabilidade de Michelsen. O critério de otimalidade de primeira ordem para entropia ( $S$ ) exige que a função seja um extremo e portanto que tenha diferencial nula, isto é,  $dS = 0$ . A condição que satisfaz essa restrição é aquela em que a temperatura, a pressão e o

potencial químico  $\mu_i$  da espécie  $i$  em cada uma das fases do sistema são idênticos:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_\pi \quad (3.12)$$

$$P_1 = P_2 = \dots = P_\pi \quad (3.13)$$

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,\pi} \quad (3.14)$$

Para sistemas que podem ser descritos como gases ideais, o potencial químico é uma função da temperatura e da pressão parcial  $Pz_i$  (Eq. 3.15). Em sistemas não ideais, por analogia à funcionalidade existente para gases ideais, é inserido o conceito de fugacidade da espécie  $i$  na mistura  $\hat{f}_i$ , de acordo com a Eq. 3.16.

$$\mu_i^{gi} = \Gamma(T) + RT \ln(Pz_i) \quad (3.15)$$

$$\mu_i = \Gamma(T) + RT \ln(\hat{f}_i) \quad (3.16)$$

A subtração das equações acima fornece o potencial químico residual  $\mu_i^R$ . A razão entre a fugacidade e a pressão parcial é então definida como o coeficiente de fugacidade  $\hat{\phi}_i$ :

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{\mu_i - \mu_i^{gi}}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i}{z_i P} = \ln(\hat{\phi}_i)$$

A fugacidade pode ser interpretada como uma escala alternativa ao potencial químico para caracterizar o estado de equilíbrio. Dois critérios de equilíbrio equivalentes ao apresentado na Eq. 3.14 podem ser então adotados:

$$\hat{f}_{i,1} = \hat{f}_{i,2} = \dots = \hat{f}_{i,\pi} \quad (3.17)$$

$$z_{i,1}\hat{\phi}_{i,1}P = z_{i,2}\hat{\phi}_{i,2}P = \dots = z_{i,\pi}\hat{\phi}_{i,\pi}P \quad (3.18)$$

Como apresentado na Seção 3.1.1 o coeficiente de fugacidade pode ser obtido diretamente através do fator de compressibilidade. Para equações de estado cúbicas,  $\hat{\phi}_i$  é calculado através da Eq. 3.9 e para uma outra equação de estado genérica é necessário resolver a integral da Eq. 3.19:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \left. \frac{\partial(G^R/RT)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_j \neq i} = \int_0^P \left[ \left. \frac{\partial(NZ_i)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_j \neq i} - 1 \right] \frac{dP}{P} \quad (3.19)$$

## Algoritmo

A formulação do flash isotérmico é baseada na aplicação do balanço de massa e das relações de equilíbrio em um volume de controle adequado. Sabendo-se, *a priori* a temperatura, a pressão, a vazão molar  $F$  e a composição global  $z_i$ , o cálculo de flash deve ser capaz de fornecer a fração molar ( $V/F$  e  $L/F$ ) e a composição das fases em equilíbrio ( $x_i$  e  $y_i$ ). Essas  $2N + 2$  variáveis são calculadas a partir da solução do seguinte sistema contendo  $2N + 2$  equações:

$$F - L - V = 0 \quad \text{Balanço de massa global} \quad (1) \quad (3.20)$$

$$z_i F - Lx_i - Vy_i = 0 \quad \text{Balanço de massa por componente} \quad (N) \quad (3.21)$$

$$\frac{y_i}{x_i} - \frac{\hat{\phi}_i^l(T, P, x_i)}{\hat{\phi}_i^v(T, P, y_i)} = 0 \quad \text{Relação de equilíbrio} \quad (N) \quad (3.22)$$

$$\sum_{i=1}^N (x_i - y_i) = 0 \quad \text{Relação de soma} \quad (1) \quad (3.23)$$

Os símbolos  $l$  e  $x$  foram utilizadas para representar a fase oleosa enquanto a fase rica em  $\text{CO}_2$  foi representada pelos símbolos  $v$  e  $y$ , mesmo quando não se apresenta na forma de vapor. Definindo-se a fração molar de uma das fases como  $\beta = V/F$  e as relação de equilíbrio como  $K_i = y_i/x_i$  é possível reescrever o sistema de equações acima. Unindo as equações de balanço de massa global e por componente à Eq. 3.23 obtém-se a equação de Rachford-Rice (RR), Eq. 3.24. Um novo sistema contendo  $3N + 1$  equações é obtido:

$$f_1(K_i, \beta, y_i, x_i) : \quad \sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (3.24)$$

$$f_{i+1}(K_i, \beta, y_i, x_i) : \quad K_i - \frac{\hat{\phi}_i^l(T, P, x_i)}{\hat{\phi}_i^v(T, P, y_i)} = 0 \quad (3.25)$$

$$f_{N+i+1}(K_i, \beta, y_i, x_i) : \quad x_i - \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (3.26)$$

$$f_{2N+i+1}(K_i, \beta, y_i, x_i) : \quad y_i - \frac{K_i z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} = 0 \quad (3.27)$$

Nessa nova formulação é necessário determinar  $N$  valores de  $K$  e a vazão molar



das fases  $V$  e  $L$  é substituída pela fração  $\beta$ , o que justifica a mudança do número total de variáveis dependentes de  $2N + 2$  para  $3N + 1$ . Esse tipo de sistema de equações possui particularidades que dificultam sua convergência numérica. Essa dificuldade é atribuída principalmente a forte dependência dos coeficientes de fugacidade com a composição das fases. Na literatura especializada podem ser encontradas diversas propostas de algoritmos visando garantir robustez na solução numérica desses sistemas. Alguns desses algoritmos concentram-se na determinação de uma estimativa inicial adequada para inicialização do método numérico, outros se debruçam sobre metodologias específicas para sua solução como manipulações algébricas, mudanças de variáveis e combinações de métodos numéricos. Neste trabalho foi utilizado um método numérico do tipo *quasi-Newton* aliado a estimativas iniciais adequadas para as relações de equilíbrio de  $K_i$  e para a fração molar  $\beta$ . A partir desses valores as composições das duas fases foram estimadas através das Eqs. 3.26 e 3.27 e um novo valor para  $K_i$  foi determinado pela Eq. 3.25. O método de Newton foi empregado para resolver a equação de Rachford-Rice para  $\beta$ . O procedimento seguiu iterativamente até que o critério de convergência  $|f_i| < \xi$  fosse atendido. A Figura 3.1 ilustra o procedimento de cálculo do flash bifásico.

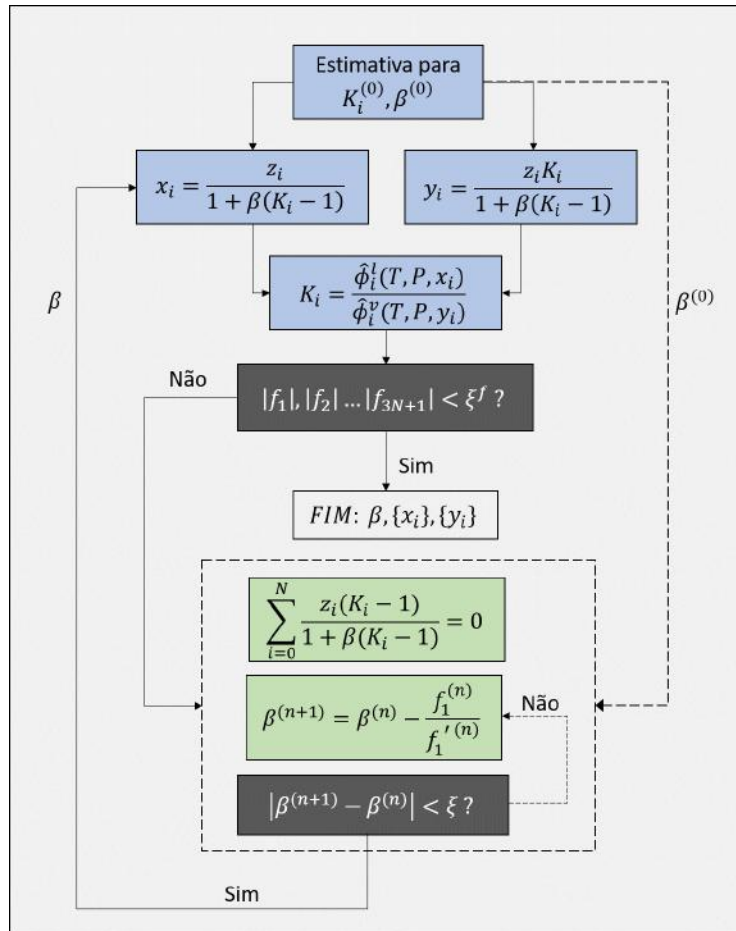


Figura 3.1: Algoritmo de Flash Bifásico

## Inicialização do Algoritmo

Duas alternativas foram propostas para a estimar os valores iniciais de  $\beta$  e  $K_i$ . A primeira utiliza um modelo simplificado de equilíbrio no qual a fase vapor é modelada como uma mistura de gases ideais e a fase líquida se comporta como uma solução ideal. Para uma mistura de gases ideais o coeficiente de fugacidade de cada espécie  $i$  é igual a 1 consequentemente  $\hat{f}_i^{gi}$  é dada pela Eq. 3.28. Para uma solução ideal o coeficiente de atividade  $\gamma_i$  é igual a unidade e, desprezando-se os efeitos da fugacidade de saturação do componente puro  $\phi_i^{sat}$  e do fator de Poynting  $P_{oy,i}$ , a fugacidade da espécie  $i$  na fase líquida ideal ( $\hat{f}_i^{id}$ ) é dada pela Eq. 3.29.

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad \hat{f}_i^{gi} = y_i P \quad (3.28)$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} P_{oy,i} \quad \hat{f}_i^{id} = x_i P_i^{sat} \quad (3.29)$$

Através desse modelo simplificado o critério de equilíbrio passa a ser dado pela Eq. 3.30, conhecida como Lei de Raoult. Os valores de  $K_i$  passam a ser independentes da composição molar das fases (Eq. 3.31) e a solução do flash bifásico se reduz à solução da equação de Rachford-Rice (Eq. 3.32).

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (3.30)$$

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (3.31)$$

$$f(\beta) : \sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \beta (K_i - 1)} = 0 \quad (3.32)$$

A Eq. 3.32 é resolvida iterativamente pelo método de Newton-Raphson

$$\beta^{(n+1)} = \beta^{(n)} - \frac{f^{(n)}}{f'^{(n)}} \quad (3.33)$$

Duas possíveis alternativas para estimar a pressão de vapor foram implementadas. A primeira delas é a correlação de WILSON (1969) que possui um viés teórico no qual a pressão de vapor depende apenas das coordenadas críticas e do fator acêntrico da substância (Eq. 3.34) e a outra trata-se de uma expansão da correlação de Antoine com quatro parâmetros experimentais ( $A, B, C$  e  $D$ ) dada pela Eq. 3.35. Esse último modelo é o mesmo utilizado no aplicativo termodinâmico *VRTherm* que acompanha o simulador EMSO. Os valores dos parâmetros  $A$  a  $D$  foram os mesmo presentes no

banco de dados do *VRTherm*.

$$P_i^{sat} = P_c \exp \left[ 5.42(1 + \omega) \left( 1 - \frac{T_c}{T} \right) \right] \quad (3.34)$$

$$P_i^{sat} = 10^3 \exp \left[ A \ln T + \frac{B}{T} + C + \frac{D}{T^2} \right] \quad (3.35)$$

O processo iterativo ilustrado pela Eq. 3.33 necessita de uma estimativa inicial para a fração molar,  $\beta^{(0)}$ . Essa estimativa é obtida via interpolação linear entre os pontos de bolha  $P_{bol}$  e orvalho  $P_{orv}$ :

$$\frac{P_{bol} - P}{P_{bol} - P_{orv}} = \frac{0 - \beta}{0 - 1} \quad (3.36)$$

Foram implementados métodos simplificados de cálculo de bolha e orvalho com  $K_i$  calculado a partir da lei de Raoult. As Eqs. 3.37 e 3.38 são casos particulares da Eq. 3.32 e foram utilizadas para estimar o ponto de bolha e orvalho, respectivamente.

$$\sum_{i=1}^N z_i K_i = 1 \quad (3.37)$$

$$\sum_{i=1}^N z_i / K_i = 1 \quad (3.38)$$

Em condições de pressão, temperatura e composição molar em que o sistema se afasta da idealidade, a utilização da Lei de Raoult para inicializar o método de flash bifásico deixa de ser robusta, pois eventualmente o modelo ideal pode indicar que o sistema se encontra numa região monofásica quando na verdade duas fases são esperadas naquela condição. Sendo assim, quando a fração vaporizada calculada via Lei Raoult estiver fora do intervalo  $0 < \beta < 1$  (o que é equivalente a dizer que a pressão do sistema está acima do ponto de bolha ou abaixo do ponto de orvalho), uma segunda alternativa foi implementada para inicializar  $\beta$ . Nessa alternativa os valores de  $K_i$  continuam sendo determinados pela Eq. 3.31 mas  $\beta$  é determinado a partir da definição de dois componentes chaves, sendo o chave leve (*cl*) aquele que apresenta a maior pressão de vapor e o chave pesado (*cp*) aquele que possui a menor pressão de vapor. A fração da fase rica em CO<sub>2</sub> é estimada como sendo a composição do componente leve normalizada:

$$\beta^{(0)} = z_{cl} / (z_{cl} + z_{cp}) \quad (3.39)$$

### 3.1.3 Flash-3P

O flash trifásico  $\phi$ - $\phi$ - $\phi$  é uma extensão direta do flash bifásico  $\phi$ - $\phi$  e o critério de equilíbrio agora se reduz a:

$$\widehat{\phi}_i^v y_i = \widehat{\phi}_i^l x_i = \widehat{\phi}_i^w w_i \quad (3.40)$$

em que o símbolo  $w$  representa a fase aquosa. Analogamente ao caso bifásico, é interessante definir relações de equilíbrio, só que agora além da relação entre a composição da fase rica em CO<sub>2</sub> e a fase oleosa  $K_i^y$ , é necessário definir uma outra relação de equilíbrio representando a razão entre as composições da fase aquosa e da fase oleosa  $K_i^w$ :

$$K_i^y = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\widehat{\phi}_i^l}{\widehat{\phi}_i^v} \quad (3.41)$$

$$K_i^w = \frac{w_i}{x_i} = \frac{\widehat{\phi}_i^l}{\widehat{\phi}_i^w} \quad (3.42)$$

#### Algoritmo

A formulação do flash trifásico isotérmico deve ser capaz de fornecer a vazão molar ( $V$ ,  $L$  e  $W$ ) e a composição ( $x_i$ ,  $y_i$  e  $w_i$ ) das fases em equilíbrio. Diferentemente do flash bifásico em que se buscava determinar  $2N + 2$  equações, agora é necessário resolver um sistema de  $3N + 3$  equações para se determinar o estado do sistema.

$$F - L - V - W = 0 \quad \text{Balanco global} \quad (1) \quad (3.43)$$

$$z_i F - L x_i - V y_i - W w_i = 0 \quad \text{Balanco por componente} \quad (N) \quad (3.44)$$

$$\frac{y_i}{x_i} - \frac{\widehat{\phi}_i^l(T, P, x_i)}{\widehat{\phi}_i^v(T, P, y_i)} = 0 \quad \text{Relação de equilíbrio I} \quad (N) \quad (3.45)$$

$$\frac{w_i}{x_i} - \frac{\widehat{\phi}_i^l(T, P, x_i)}{\widehat{\phi}_i^w(T, P, w_i)} = 0 \quad \text{Relação de equilíbrio II} \quad (N) \quad (3.46)$$

$$\sum_{i=1}^N (x_i - y_i) = 0 \quad \text{Relação de soma I} \quad (1) \quad (3.47)$$

$$\sum_{i=1}^N (x_i - w_i) = 0 \quad \text{Relação de soma II} \quad (1) \quad (3.48)$$

Definindo a fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub> e da fase aquosa como  $\beta^y = V/F$  e  $\beta^w = W/F$ , respectivamente, é possível reescrever o sistema de equações acima. Unindo as equações de balanço de massa global e por componente às Eqs. 3.48 e 3.48 obtêm-se duas equações do tipo Rachford-Rice, Eqs. 3.49 e 3.50. Um novo sistema de equações contendo  $5N + 2$  equações é obtido para se determinar  $K_i^y, K_i^w, \beta^y, \beta^w, y_i, x_i, w_i$ .

$$f_1 : \quad \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i^y - 1)}{\beta^w(K_i^w - 1) + \beta^y(K_i^y - 1) + 1} = 0 \quad (3.49)$$

$$f_2 : \quad \sum_{i=1}^n \frac{z_i(K_i^w - 1)}{\beta^w(K_i^w - 1) + \beta^y(K_i^y - 1) + 1} = 0 \quad (3.50)$$

$$f_{i+2} : \quad K_i^y - \frac{\widehat{\phi}_i^l(T, P, x_i)}{\widehat{\phi}_i^v(T, P, y_i)} = 0 \quad (3.51)$$

$$f_{N+i+2} : \quad K_i^w - \frac{\widehat{\phi}_i^l(T, P, x_i)}{\widehat{\phi}_i^w(T, P, w_i)} = 0 \quad (3.52)$$

$$f_{2N+i+2} : \quad x_i - \frac{z_i}{\beta^w(K_i^w - 1) + \beta^y(K_i^y - 1) + 1} = 0 \quad (3.53)$$

$$f_{3N+i+2} : \quad y_i - \frac{K_i^y z_i}{\beta^w(K_i^w - 1) + \beta^y(K_i^y - 1) + 1} = 0 \quad (3.54)$$

$$f_{4N+i+2} : \quad w_i - \frac{K_i^w z_i}{\beta^w(K_i^w - 1) + \beta^y(K_i^y - 1) + 1} = 0 \quad (3.55)$$

Neste trabalho, considerou-se que apenas moléculas de CO<sub>2</sub> estão dissolvidas na fase aquosa, isto é,  $K_i^w = 0$  exceto para CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Essa premissa é razoável uma vez que a miscibilidade de hidrocarbonetos em água é da ordem de 0,02%. Essa simplificação teve como objetivo a garantia de robustez numérica ao algoritmo minimizando o impacto na qualidade e na representatividade dos resultados.

O algoritmo de flash trifásico implementado está ilustrado na Figura 3.2. Ele possui a mesma sequência lógica daquele elaborado para o flash bifásico. A partir das estimativas iniciais de  $K_i^y, K_i^w, \beta^y$  e  $\beta^w$ , a composição de cada uma das fases é calculada pelas Eqs. 3.53 a 3.55. Novas estimativas para  $K_i^y$  e  $K_i^w$  são então obtidas através das Eqs. 3.51 e 3.52, respectivamente. Finalmente as duas equações de Rachford-Rice são resolvidas para  $\beta^y$  e  $\beta^w$  através do processo iterativo de Newton-

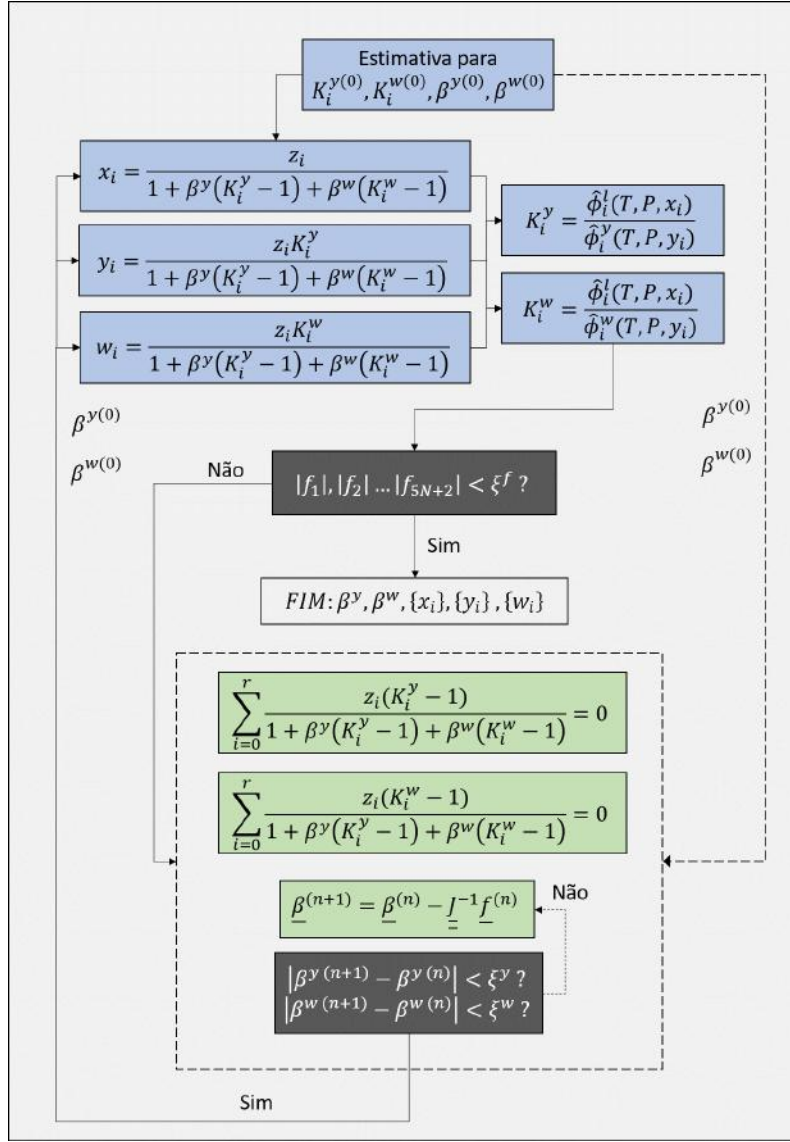


Figura 3.2: Algoritmo de Flash Trifásico

Raphson:

$$\begin{bmatrix} \beta^y \\ \beta^w \end{bmatrix}^{(n+1)} = \begin{bmatrix} \beta^y \\ \beta^w \end{bmatrix}^{(n)} - J^{-1(n)} \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix}^{(n)} \quad (3.56)$$

em que  $J$  é a matriz Jacobiana dada por:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial \beta^y} \Big|_n & \frac{\partial f_1}{\partial \beta^w} \Big|_n \\ \frac{\partial f_2}{\partial \beta^y} \Big|_n & \frac{\partial f_2}{\partial \beta^w} \Big|_n \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.57)$$

$$J_{kj} = \frac{\partial f_k}{\partial \beta_j} = \sum_{i=1}^N - \frac{z_i (K_i^k - 1) (K_i^j - 1)}{\beta^y (K_i^y - 1) + \beta^w (K_i^w - 1) + 1} \quad (3.58)$$

considerando  $\beta_1=\beta^y$ ,  $\beta_2=\beta^w$ ,  $K_i^1=K_i^y$  e  $K_i^2=K_i^w$ . O procedimento segue iterativamente até que o critério de convergência seja alcançado.

### Inicialização do Algoritmo

Foram implementados dois procedimentos distintos para inicialização do algoritmo. Em ambos os casos os valores de  $K_i^y$  e  $K_i^w$  foram obtidos de modo similar, mudando-se apenas a forma de calcular  $\beta^y$  e  $\beta^w$ . No primeiro procedimento a estimativa da fração molar de cada fase foi determinada a partir da solução das equações RR (Eqs. 3.51 e 3.52) tendo como estimativa  $\beta^{y(0)}$  e  $\beta^{w(0)}$  uma relação entre a composição de componentes chaves. No segundo procedimento as equações RR não foram resolvidas, tendo sido utilizadas diretamente as estimativas provenientes da definição dos componentes chaves.

A relação de equilíbrio entre a fase rica em CO<sub>2</sub> e a fase oleosa  $K_i^y$ , foi determinada através da Lei de Raoult, exceto para a água em que foi adotada uma modificação proposta por LAPENE *et al.* (2010):

$$K_i^y = \begin{cases} \frac{P_i^{sat}}{P}, & \text{para } i \neq \text{H}_2\text{O} \\ \frac{P_{c,i}}{P} \frac{T}{T_{c,i}}, & \text{para } i = \text{H}_2\text{O} \end{cases} \quad (3.59)$$

A relação de equilíbrio entre a fase aquosa e a fase oleosa  $K_i^w$ , é nula para todos os componentes exceto para o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Para estes componentes foram utilizadas as sugestões propostas por LAPENE *et al.* (2010):

$$K_i^w = \begin{cases} 0, & \text{para } i \neq \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 \\ K_i^y \frac{w_i}{y_i}, & \text{para } i = \text{H}_2\text{O} \\ \frac{0,5}{K_{\text{H}_2\text{O}}^w}, & \text{para } i = \text{CO}_2 \end{cases} \quad (3.60)$$

em que a estimativa inicial para a fração molar da água na fase vapor é dada por:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{sat}}{P} \quad (3.61)$$

Para pressões relativamente baixas a fração molar da água na fase aquosa pode ser aproximada por  $w_{\text{H}_2\text{O}}=1$ . Porém para pressões elevadas é esperado um menor valor de  $K_{\text{H}_2\text{O}}^w$ , uma vez que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase aquosa passa a ser mais significativa. PANG e LI (2017) relataram dificuldades de convergência numérica para as estimativas de  $K_{\text{H}_2\text{O}}^w$  calculadas pela Eq. 3.60 e sugeriram uma alternativa.

Se o valor de  $K_{\text{H}_2\text{O}}^w$  calculado pela Eq. 3.60 for maior ou igual a 3,2 não é necessário alterá-lo, porém, se for inferior a 3,2 os autores sugerem uma correção polinomial de acordo com a segunda expressão na Eq. 3.62.

$$K_{\text{H}_2\text{O}}^w = \begin{cases} K_{\text{H}_2\text{O}}^y \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{H}_2\text{O}}}, & \text{se } K_{\text{H}_2\text{O}}^w \geq 3,2 \\ -0,1 \left( K_{\text{H}_2\text{O}}^w \right)^2 + 1,9 K_{\text{H}_2\text{O}}^w, & \text{se } K_{\text{H}_2\text{O}}^w < 3,2 \end{cases} \quad (3.62)$$

As estimativas iniciais para as frações molares da fase rica em  $\text{CO}_2$  e da fase aquosa,  $\beta^y$  e  $\beta^w$ , foram obtidas pela solução das equações de Rachford-Rice (Eqs. 3.51 e 3.52). Como a solução do sistema é proveniente do método de Newton (Eq. 3.56) é necessário uma primeira estimativa para as frações molares, isto é,  $\beta^{y(0)}$  e  $\beta^{w(0)}$ . Esses valores foram definidos a partir da escolha três componentes chaves: chave leve (*cl*), chave pesado (*cp*) e a água. O valor de  $\beta^{y(0)}$  foi definido como a composição normalizada do chave leve e o valor de  $\beta^{w(0)}$  foi definido como a composição normalizada da água:

$$\beta^{y(0)} = z_{cl} / (z_{cl} + z_{cp} + z_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.63)$$

$$\beta^{w(0)} = z_{\text{H}_2\text{O}} / (z_{cl} + z_{cp} + z_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.64)$$

Esse processo de inicialização do algoritmo de flash trifásico deixa de ser interessante em condições tais em que os valores das constantes de equilíbrio  $K_i^y$  e  $K_i^w$ , estimadas pelas Eqs. 3.59 e 3.60, se afastam dos valores reais determinados pela relação dos coeficientes de fugacidade. Essas condições são caracterizadas por frações molares das fases fora do intervalo  $0 < \beta < 1$ . Nesses casos a inicialização das frações molares é feita apenas pela normalização da composição dos componentes chaves evitando-se a solução inicial das equações RR. Ao se evitar essa solução, uma etapa extra de normalização das composições é necessária após sua determinação através das Eqs. 3.53 a 3.55.

## 3.2 Processo

O processo de separação proposto tem como objetivo realizar a separação de parte do  $\text{CO}_2$ , contido no fluido de reservatório, ainda no leito marinho e destiná-lo à reinjeção no reservatório. Aproveitando as características do equilíbrio de fases nas condições de reservatório, foi proposto um processo capaz de aliar eficiência da separação (menor presença de  $\text{CO}_2$  na corrente oleosa) à minimização das perdas de hidrocarbonetos para a fase rica em  $\text{CO}_2$ .

Como já verificado anteriormente sistemas de hidrocarbonetos contendo elevadas



concentrações de  $\text{CO}_2$  a altas pressões são instáveis e tendem a se apresentar em pelo menos duas fases distintas: uma oleosa, contendo  $\text{CO}_2$  dissolvido, e uma outra densa, rica em  $\text{CO}_2$ . A Figura 3.3 apresenta um diagrama de fases típico desses sistemas. O diagrama é formado por três regiões distintas: uma região monofásica na qual apenas uma fase vapor (V) ou líquida ( $L_1$ ) é esperada, uma região bifásica onde uma fase oleosa ( $L_1$ ) e uma fase vapor ou uma segunda fase líquida ( $L_2$ ) coexistem, e finalmente uma terceira região na qual duas fases líquidas estão em equilíbrio com uma fase vapor. Em condições de pressão e temperatura moderadas, a fase oleosa coexiste com uma fase vapor rica em  $\text{CO}_2$ . Uma quantidade significativa de  $\text{CO}_2$  está dissolvida na fase oleosa e quanto maior a pressão, maior é essa solubilidade até que a fase vapor condense totalmente alcançando o ponto de bolha (B). Ao passo que a temperatura e a pressão se movem na direção de vetor pontilhado da Figura 3.3, a densidade de V aumenta, até que uma outra fase líquida ( $L_2$ ) apareça.  $L_2$  é uma fase rica em  $\text{CO}_2$  e para um intervalo de temperatura relativamente amplo, não importa o quão elevada seja a pressão, essa fase sempre estará em equilíbrio com a fase oleosa, caracterizando uma região de imiscibilidade entre  $L_1$  e  $L_2$ . Esse é um fenômeno crucial presente nos diagrama de fases de sistemas óleo/ $\text{CO}_2$ . A viabilidade do processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$  está intimamente relacionado a sua ocorrência, isto é, à existência de uma fase densa rica em  $\text{CO}_2$  em equilíbrio com a fase oleosa em um amplo e relevante intervalo de pressão e temperatura.

Idealmente essas fases poderiam ser separadas por diferença de densidade em um vaso gravitacional situado no leito marinho, devendo ser capaz de garantir tempo de residência suficiente para atingir uma eficiência de separação adequada. Porém após a separação é necessário destinar adequadamente o  $\text{CO}_2$  removido. Separações submarinas bifásicas como essa, já foram implementadas em diversos projetos *offshore*

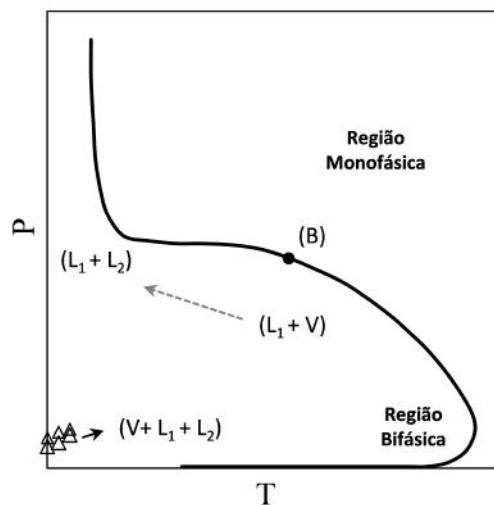


Figura 3.3: Diagrama P–T típico de misturas de hidrocarbonetos ricos em  $\text{CO}_2$ .

ao redor do mundo. Nos processos de remoção de água da fase oleosa, a fase aquosa recebe energia de uma bomba e segue para reinjeção no próprio reservatório. Esse processo só é possível devido ao estágio de maturidade tecnológico em que as bombas submarinas se encontram. Nos processos em que ocorre a separação da fração leve do petróleo da fração líquida oleosa, o objetivo geralmente é viabilizar a produção de fluidos de reservatório de alta viscosidade e de baixa energia. Isso ocorre através do bombeio da fase líquida e by-pass da fase vapor. A fase vapor geralmente se encontra com a fase líquida na descarga da bomba. Note que a fase vapor não recebe energia adicional, seja pelo estágio tecnológico ainda incipiente em que os compressores submarinos se encontram seja pelo elevado custo e risco associado à instalação e manutenção desses equipamentos. A viabilidade técnica de um processo de separação submarina óleo/ $\text{CO}_2$  está diretamente atrelada à existência de equipamentos capazes de fornecer energia suficiente para reinjeção da fase rica em  $\text{CO}_2$ . Diferentemente da fase vapor rica em hidrocarbonetos, a fase rica em  $\text{CO}_2$  apresenta elevada densidade nas condições do reservatório. Esse fato talvez seja imprescindível para viabilizar o processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$ . A coexistência de uma fase oleosa com uma fase rica em  $\text{CO}_2$  por si só, não seria suficiente para viabilizar o processo de separação submarino senão fosse a elevada densidade dessa fase que permite o emprego de bombas submarinas de forma eficiente, fornecendo o  $\Delta P$  necessário para reinjeção do  $\text{CO}_2$  no reservatório. Tendo em vista as particularidades do equilíbrio termodinâmico expostas e as limitações tecnológicas existentes, o processo deve ser projetado segundo algumas premissas básicas:

- Operar em condições de P e T de modo que uma fase densa rica em  $\text{CO}_2$  ocorra, seja ela líquida ou vapor;
- Maximizar a fração molar da fase oleosa;
- Minimizar a quantidade de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa;
- Minimizar a perda de hidrocarbonetos na fase rica em  $\text{CO}_2$ .

Embora possam ser conflitantes entre si, essas premissas básicas de projeto devem ser levadas em consideração durante o estágio de otimização do processo. A elevação da temperatura do mesmo modo que a redução da pressão, por exemplo, tendem a reduzir o teor de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa. Embora desejável, operar o processo sob essas condições pode levar a alguns inconvenientes:

- Redução da densidade da fase rica em  $\text{CO}_2$ ;
- Perda de hidrocarbonetos leves que permanecem na fase rica em  $\text{CO}_2$ ;
- Aumento da demanda energética do processo.

Se por um lado a queda de pressão e o aquecimento da corrente de alimentação reduzem a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na fase oleosa e aumentam a diferença de densidade entre as fases, o que é interessante do ponto de vista da eficiência da separação, por outro lado, passam a acrescentar uma demanda energética ao processo tanto pela necessidade de uma fonte de energia para aquecimento como pela necessidade de uma maior potência na bomba de injeção (maior vazão de  $L_2$ ) e eventual necessidade de elevação artificial para o escoamento da fase oleosa até a superfície para compensar a redução de pressão. Outro aspecto que deve ser levado em consideração é o controle da densidade da fase rica em  $\text{CO}_2$  na sucção da bomba de injeção, garantindo eficiência no bombeio. A queda de pressão seguida de elevação de temperatura acaba por reduzir a densidade da corrente rica em  $\text{CO}_2$  tornando necessário um processo de resfriamento na linha de sucção bomba. Os aspectos conflitantes expostos, sugerem que concepções de processo distintas devem ser avaliadas quanto à sua economicidade. Quanto maior for a depressurização na carga aliada à elevação de temperatura, maior será a transferência de dióxido de carbono da fase oleosa para fase rica em  $\text{CO}_2$ , enriquecendo a fase oleosa em hidrocarbonetos e reduzindo a dimensão da planta de remoção de  $\text{CO}_2$  na superfície. A eficiência de separação também é favorecida, uma vez que há uma sensível elevação da diferença de densidade no interior do vaso separador. Por outro lado, o enriquecimento da fase oleosa em hidrocarbonetos insere uma demanda energética adicional ao processo, além de exigir uma planta submarina maior e mais complexa. É intuitivo que um problema de otimização possa ser formulado a fim de se determinar a concepção de projeto que proporcionará a maior rentabilidade. Os cenários de análise podem ir desde a concepção convencional, em que todo  $\text{CO}_2$  é removido na superfície, até uma outra em que todo  $\text{CO}_2$  seria removido no leito marinho. Nesse caso, às custas de uma maior demanda energética, porém eliminando a necessidade de remoção de  $\text{CO}_2$  na superfície. Neste trabalho não se abordou nenhuma avaliação econômica buscando encontrar a alternativa de processo ótima.

A concepção de processo proposta foi uma alternativa intermediária, na qual a separação submarina constitui uma etapa prévia, não se excluindo a necessidade de um processo de remoção de  $\text{CO}_2$  na superfície. A fim de garantir flexibilidade operacional, uma válvula de depressurização e um trocador de calor foram empregados a montante do vaso de separação. Essa filosofia permite escolher uma condição operacional específica para um determinado critério de otimização de processo.

A Figura 3.4 apresenta um fluxograma esquemático para o processo proposto, que consiste de um vaso de separação vertical no qual o fluido de reservatório contendo óleo, alto teor de  $\text{CO}_2$  e água é alimentado. O vaso garante tempo de residência para separação das fases por diferença de densidade. São esperadas três fases em equilíbrio: a fase oleosa, a fase rica em  $\text{CO}_2$  e a fase aquosa. O separador gravitacio-

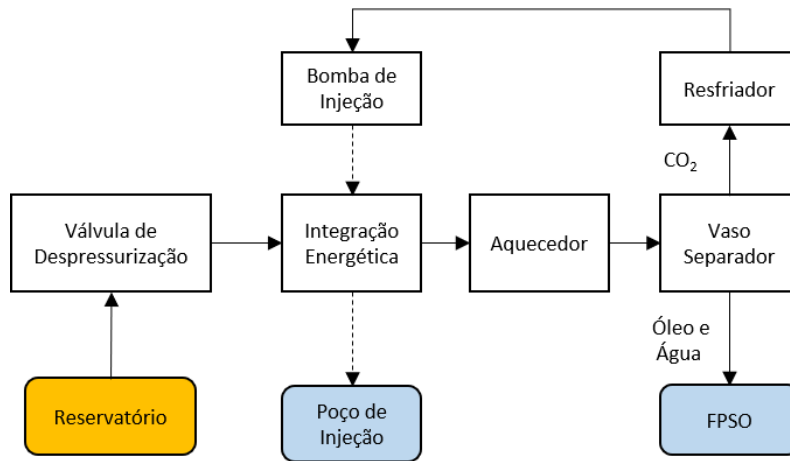


Figura 3.4: Diagrama esquemático do processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$ .

nal foi concebido como um vaso vertical compacto, levando-se em conta os benefícios das tecnologias compactas para aplicações submarinas (HANNISDAL *et al.*, 2012). Apesar da baixa viscosidade esperada na fase contínua (PASSARELLI, 2017), campos de forças centrífugas podem ser gerados a partir de dispositivos ciclônicos, aumentando o desempenho da separação. A fase rica em  $\text{CO}_2$  geralmente apresenta densidade inferior à densidade das fases oleosa e aquosa de tal forma que a primeira deixa o vaso separador pelo topo enquanto o líquido separado (óleo+água) sai pelo fundo e segue para processamento na superfície. Antes de seguir para a bomba de injeção a corrente de topo é resfriada até que um valor de densidade apropriado seja alcançado. Ao passar pela bomba, a temperatura da corrente aumenta significativamente. Uma integração energética foi proposta aproveitando a energia dessa corrente para pré-aquecer a corrente de alimentação do vaso separador.

### 3.3 Sistema

Neste trabalho um óleo leve do Brasil previamente caracterizado por LUCAS *et al.* (2016) foi adotado como referência para o fluido de reservatório. LUCAS *et al.* (2016) avaliaram as características do equilíbrio de fases para o sistema óleo- $\text{CO}_2$  sob alta pressão. Os autores propuseram uma metodologia de caracterização baseada nas frações reais do petróleo. O objetivo principal do trabalho foi desenvolver uma metodologia acurada para predição do equilíbrio de fases. As condições avaliadas nessa publicação se aproximam daquelas observadas em alguns campos de petróleo do pré-sal: fração molar de  $\text{CO}_2$  entre 0,367 e 0,986, temperatura na faixa 20-80°C e pressão até 300 bar. Os resultados (caracterização do petróleo, parâmetros de interação, etc.) publicados por LUCAS *et al.* (2016) se tornaram as principais referências desta dissertação.

O óleo foi fracionado por destilação atmosférica e à vácuo em quatro frações

distintas denominada  $F_1, F_2, F_3$  e  $F_4$ . A densidade, a massa molar  $MM$ , a pressão de vapor e o ponto de ebulição verdadeiro de cada fração foram determinados experimentalmente e utilizados na estimação das coordenadas críticas: temperatura crítica  $T_c$ , pressão crítica  $P_c$ , fator acêntrico  $\omega$  e a massa molar da fração  $F_4$ . Na Tabela 3.3 podem ser encontradas as características básicas de cada corte.

Tabela 3.3: Características dos Cortes

Corte	N <sup>o</sup> de Carbono	Rendimento (%m/m)	MM (g.mol <sup>-1</sup> )
F <sub>1</sub>	C <sub>8-9</sub>	14,5	117,7
F <sub>2</sub>	C <sub>8-16</sub>	16,2	160,9
F <sub>3</sub>	C <sub>12-23</sub>	27,3	231,1
F <sub>4</sub>	C <sub>23+</sub>	42,0	447,6

Os parâmetros críticos foram estimados através do método *Particle Swarm Optimization* (PSO) ajustando os dados experimentais de pressão de vapor e densidade à predição obtida via Peng-Robinson. Os resultados obtidos por LUCAS *et al.* (2016) estão apresentados na Tabela 3.4. As frações  $F_1$  a  $F_4$  foram misturadas às moléculas de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O na mesma proporção em que aparecem no óleo original. A composição final do fluido de reservatório e as propriedades de componente puro de cada espécie também estão contidas na Tabela 3.4. As propriedades do metano, dióxido de carbono e da água foram obtidos no banco de dados presentes no pacote termodinâmico *VRTherm* do simulador EMSO.

Os parâmetros de interação binária  $k_{ij}$ , entre o CO<sub>2</sub> e as frações de petróleo também foram estimados por LUCAS *et al.* (2016). Os dados experimentais de equilíbrio de fase foram ajustados à predição via Peng-Robinson. Os parâmetros entre o CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> foram obtidos em SOUZA (2018) e para a H<sub>2</sub>O e as demais espécies foram considerados os valores estimados pelo simulador de processo *ChemCad*. Nesse caso as frações  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  e  $F_4$  foram aproximadas pelos hidrocarbonetos puros n-octano, n-undecano, n-hexadecano e n-octacosano, respectivamente. O  $k_{ij}$  entre as moléculas de hidrocarboneto foi considerado desprezível. A Tabela 3.5 contém os parâmetros de interação adotados.

Tabela 3.4: Caracterização do Fluido de Reservatório

Espécie	mol%	Tc(°C)	Pc(bar)	$\omega$	MM(°C)
H <sub>2</sub> O	1	374	220,6	0,344	18,0
CO <sub>2</sub>	75	31	73,7	0,293	44,0
CH <sub>4</sub>	4,80	-82,6	46	0,011	16,0
F <sub>1</sub>	5,43	335,2	27,9	0,161	117,7
F <sub>2</sub>	4,43	386,7	22,7	0,478	160,9
F <sub>3</sub>	5,20	495,6	18,8	0,551	231,1
F <sub>4</sub>	4,13	622,5	12,1	0,865	447,6

Tabela 3.5: Parâmetros de interação  $k_{ij}$ 

Espécie	$k_{i,H_2O}$	$k_{i,CO_2}$
H <sub>2</sub> O	-	0,2
CO <sub>2</sub>	0,2	-
CH <sub>4</sub>	0,5	0,105
F <sub>1</sub>	0,5	0,0906
F <sub>2</sub>	0,5	0,0790
F <sub>3</sub>	0,5	0,0960
F <sub>4</sub>	0,5	0,1257

### 3.4 Modelagem Matemática

O modelo dinâmico da planta de separação submarina de CO<sub>2</sub> foi obtido a partir da aplicação dos princípios fundamentais da física como as leis de conservação de massa e energia, as relações de equilíbrio e outras equações auxiliares. A condição de equilíbrio termodinâmico das correntes de processo e suas demais propriedades como entalpia, massa específica, etc., foram obtidas através dos métodos implementados no *plug-in CO<sub>2</sub> Therm*. A modelagem final consistiu de uma sistema de EADs contendo um modelo capaz de descrever cada um dos equipamentos no processo: vaso de separação, trocadores de calor, válvulas e bomba.

#### 3.4.1 Vaso Separador Trifásico

O separador foi modelado como um vaso vertical, adiabático onde ocorre um flash trifásico. O fluido de reservatório é alimentado no vaso separador com composição molar global  $z_i$ , vazão molar  $F$ , temperatura  $T$ , pressão  $P$  e entalpia molar  $H$ . O

campo de força promove a separação da fase rica em  $\text{CO}_2$  ( $y$ ) das fases oleosa ( $x$ ) e aquosa ( $w$ ). A Figura 3.5 ilustra a configuração do vaso separador com uma entrada tangencial.

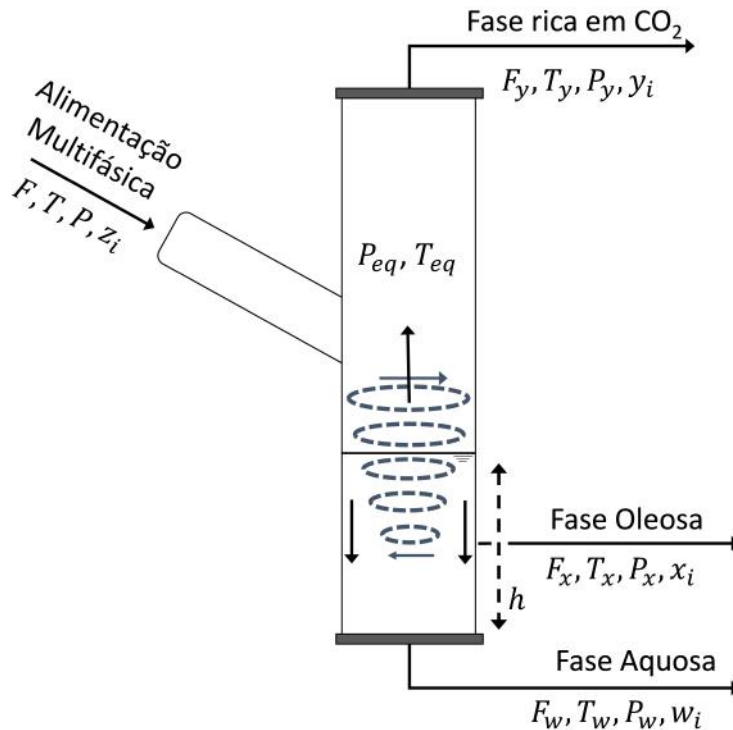


Figura 3.5: Configuração do vaso trifásico.

A alimentação multifásica consiste de um fluido de reservatório com um elevado teor de  $\text{CO}_2$ . Nas condições de processo são esperadas que as três fases coexistam em equilíbrio. A fase rica em  $\text{CO}_2$  segue pelo topo enquanto o líquido separado (óleo + água) deixa o vaso pelo fundo. Em última análise, o vaso trata-se de um separador bifásico pois, apesar de envolver um flash trifásico na sua modelagem, as correntes oleosa e aquosa seguem juntas para a superfície. Optou-se pela concepção de uma vaso com orientação vertical por favorecer uma elevada velocidade de escoamento em detrimento de área de contato entre as fases. Essa escolha favorece a eficiência de separação, principalmente em misturas onde a fase contínua possui baixa viscosidade e uma elevada diferença de densidade entre as fases é esperada. Não foram desenvolvidos modelos de eficiência da separação em função das características geométricas e dos internos do vaso assim como também não foram consideradas equações correlacionando a eficiência de separação ao tempo de residência e às características dos campos gravitacionais e centrífugos. O separador pode ser considerado como um vaso com entrada tangencial e com geração de campo centrífugo, similar, por exemplo, à tecnologia GLCC, com uma eficiência de separação de 100%. Isso corresponde a considerar que a composição das correntes de saída do vaso separador,

são composições de equilíbrio e que não há arraste de fase rica de CO<sub>2</sub> pelo fundo do vaso, assim como não há arraste da fase oleosa/aquosa pelo topo.

O modelo dinâmico para o vaso separador é proveniente da aplicação do princípio da conservação de energia e de massa das espécies. A taxa de acúmulo de massa da espécie  $i$ ,  $dN_i/dt$ , corresponde à diferença entre a vazão molar do componente  $i$  que entra no vaso e a vazão molar desse mesmo componente em cada uma das fases que deixam o vaso. Analogamente o acúmulo de energia,  $dE/dt$ , corresponde a diferença entre a entalpia que entra no vaso e a entalpia que sai em cada uma das correntes.

$$\frac{dN_i}{dt} = Fz_i - F_y y_i - F_x x_i - F_w w_i \quad (3.65)$$

$$\frac{dE}{dt} = FH - F_y H_y - F_x H_x - F_w H_w \quad (3.66)$$

A relação entre a composição molar de cada uma das fases é dada pelo critério de equilíbrio  $\hat{f}_i^y = \hat{f}_i^x = \hat{f}_i^w$ , e pelas restrições de soma:

$$x_i \hat{\phi}_i^x = y_i \hat{\phi}_i^y \quad (3.67)$$

$$x_i \hat{\phi}_i^x = w_i \hat{\phi}_i^w \quad (3.68)$$

$$\sum_i^N x_i = 1 \quad (3.69)$$

$$\sum_i^N y_i = 1 \quad (3.70)$$

$$\sum_i^N w_i = 1 \quad (3.71)$$

O modelo do vaso separador consiste de um sistema algébrico-diferencial contendo  $3N + 4$  equações que necessita da especificação de  $N + 1$  condições iniciais. O modelo é capaz de fornecer a resposta dinâmica de  $3N$  composições de equilíbrio e mais 4 variáveis sendo uma delas a temperatura. No problema de flash trifásico estacionário e adiabático, também devem ser determinadas  $3N + 4$  variáveis:

- As  $3N$  composições molares  $y_i, x_i, w_i$ ;
- A temperatura  $T$ ;
- A vazão molar da fase rica em CO<sub>2</sub>,  $F_y$  ;
- A vazão molar da fase oleosa,  $F_x$ ;
- A vazão molar da fase aquosa,  $F_w$ .



No problema dinâmico as vazões molares das correntes de saída já estão relacionadas às equações das válvulas e às leis de controle. Nesse caso outras três variáveis precisam ser determinadas: a pressão  $P$  no interior do vaso e os níveis da fase aquosa  $h_w$  e da fase oleosa  $h_x$ , somando finalmente  $3N + 4$  variáveis.

As quantidades  $E$  e  $N_i$ , nas Eqs. 3.65 e 3.66, correspondem aos *holdups* térmicos e molares e são função da densidade molar  $\rho$ , da entalpia  $H$ , do volume ocupado por cada fase  $V$  e da composição:

$$N_i = V_y \rho_y y_i + V_x \rho_x x_i + V_w \rho_w w_i \quad (3.72)$$

$$H = V_y \rho_y H_y + V_x \rho_x H_x + V_w \rho_w H_w \quad (3.73)$$

Os volumes ocupados pelas fases aquosa e oleosa são função dos níveis ( $h_w$  e  $h_x$ ), da geometria e do diâmetro do vaso  $D$ . O volume ocupado pela fase rica em  $\text{CO}_2$  pode ser obtido através da restrição geométrica que garante que o volume total  $V_{Total}$  do vaso seja constante:

$$V_x = V_x(h_x, D) \quad (3.74)$$

$$V_w = V_w(h_w, D) \quad (3.75)$$

$$V_{Total} = V_y + V_x + V_w \quad (3.76)$$

O equacionamento apresentado até aqui é uma abordagem genérica para modelagem dinâmica de um flash trifásico. Porém, neste trabalho foram aplicadas duas alterações em relação ao modelo original. A primeira delas está relacionada ao fato do cálculo de flash ter sido realizado diretamente a partir do método de flash trifásico implementado no aplicativo *CO<sub>2</sub> Therm*. Em outras palavras, isto é equivalente a assumir uma premissa de estado pseudo-estacionário para a composição molar no interior do vaso, já que a mesma está completamente definida a partir da composição global na alimentação e da temperatura e pressão no interior do vaso. As relações de equilíbrio e restrições de soma já estão embutidas indiretamente no método de flash trifásico não sendo mais necessárias. Além disso é necessário definir a temperatura, a pressão e os níveis das fases aquosa e oleosa, apenas 4 variáveis. Nessa configuração seria necessário escolher três equações de conservação de massa além da equação de conservação de energia. A escolha das três espécies para o balanço de massa é arbitrária e equivalente, isto é, a solução do problema independe

do componente que foi escolhido. O equacionamento seria dado por:

$$\frac{dN_i}{dt} = Fz_i - F_y y_i - F_x x_i - F_w w_i \quad \text{para } i = j, k, r \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (3.77)$$

$$\frac{dE}{dt} = FH - F_y H_y - F_x H_x - F_w H_w \quad (3.78)$$

substituindo-se as Eqs. 3.67 a 3.71 pela chamada da função externa de cálculo de flash trifásico, isto é,  $[x_i, y_i, w_i] = \text{Flash3P}(T_{Sep}, P_{Sep}, z_i)$ .

Com esse desacoplamento do sistema algébrico-diferencial o grau de liberdade reduziu de  $3N + 4$  para apenas 4 já que as  $3N$  composições molares das fases já estão determinadas. Um segundo artifício algébrico foi implementado para unir as correntes da fase oleosa e da fase aquosa em uma única corrente líquida ( $l$ ), transformando conseqüentemente, o nível da fase aquosa  $h_w$  e da fase oleosa  $h_x$  em apenas um nível  $h_l$  da mistura desta fases. Com essa abordagem o grau de liberdade do sistema reduz de 4 para apenas 3. Das  $N$  equações diferenciais originais provenientes do balanço de massa, agora apenas duas precisam ser eleitas arbitrariamente para fechar o grau de liberdade do sistema e permitir a determinação da pressão e temperatura de equilíbrio e do nível da fase líquida no vaso separador. O artifício utilizado para unificar as duas correntes foi um balanço de massa estacionário considerando que cada fase se apresenta na mesma proporção em que se apresenta no estado de equilíbrio. O modelo final utilizado para o vaso de separação foi:

$$\frac{dN_i}{dt} = Fz_i - F_y y_i - F_l l_i \quad \text{para } i = j, k \in \{1, 2, \dots, N\} \quad (3.79)$$

$$\frac{dE}{dt} = FH - F_y H_y - F_l H_l \quad (3.80)$$

com os *holdups* sendo dado por:

$$N_i = V_y \rho_y y_i + V_l \rho_l l_i \quad (3.81)$$

$$H = V_y \rho_y H_y + V_l \rho_l H_l \quad (3.82)$$

e

$$V_l = V_l(h_l, D) \quad (3.83)$$

$$V_{Total} = V_y + V_l \quad (3.84)$$

Para vasos verticais hemisféricos a função relacionando o volume ao diâmetro e

à altura é dada pela Eq. 3.85.

$$V_l = \begin{cases} \frac{\pi h_l^2}{4} \left( 2D - \frac{4h_l}{3} \right), & \text{se } h_l < D/2 \\ \frac{\pi}{4} \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{D}{2} \right)^3 - \left( \frac{D}{4} \right)^3 + h_l D^2 \right], & \text{se } h_l \geq D/2 \end{cases} \quad (3.85)$$

As propriedades da corrente líquida foram obtidas a partir das propriedades das fases oleosa e aquosa ponderadas pela fração molar de equilíbrio normalizada ( $\beta_x'$  e  $\beta_w'$ ):

$$l_i = \beta_x' x_i + \beta_w' w_i \quad (3.86)$$

$$H_l = \beta_x' H_x + \beta_w' H_w \quad (3.87)$$

$$\frac{1}{\rho_l} = \beta_x' \frac{1}{\rho_x} + \beta_w' \frac{1}{\rho_w} \quad (3.88)$$

em que:

$$\beta_w' = \frac{\beta_w}{\beta_w + \beta_x} \quad (3.89)$$

$$\beta_x' = 1 - \beta_w' \quad (3.90)$$

$$[\beta_x, \beta_w, x_i, y_i, w_i] = \text{Flash3P}(T_{Sep}, P_{Sep}, z_i) \quad (3.91)$$

### 3.4.2 Trocadores de Calor

Para os trocadores de calor considerou-se a ausência de *holdup* molar, o que implica que a vazão que entra no trocador é idêntica a vazão que sai, não havendo acúmulo. A dinâmica foi incluída através da aplicação da conservação de energia tanto na região do fluido quente como na porção onde escoar o fluido frio. A Figura 3.6 ilustra os volumes de controle utilizados para o caso de um arranjo paralelo. Os índices *e* e *s* referem-se às correntes de entrada e saída respectivamente. Já os índices *f* e *q* referem-se às corrente fria e quente.

O fluido quente entra no trocador de calor com vazão molar  $F_{q,e}$  e entalpia  $H_{q,e}$ . Ao longo do escoamento, devido à diferença de temperatura entre os lados quente ( $T_q$ ) e frio ( $T_f$ ), ocorre uma transferência de energia entre os volumes de controle, fazendo com que seja criado um perfil de temperatura em cada um deles. A corrente do fluido quente deixa o trocador de calor com vazão molar  $F_{q,s}$  e entalpia  $H_{q,s}$ . No lado do fluido quente o perfil de temperatura é decrescente enquanto que no lado do fluido frio o perfil de temperatura é crescente e conseqüentemente a entalpia  $H_{f,s}$  na saída é maior.

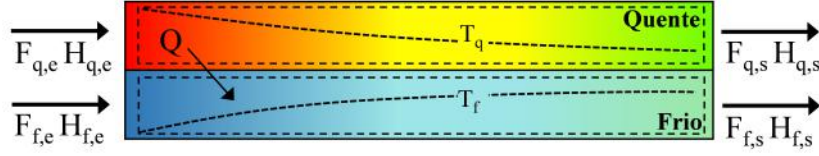


Figura 3.6: Configuração do trocador de calor.

A taxa de acúmulo de energia  $dE/dt$  é determinada pela diferença entre as taxas de energia que entram e saem de cada um dos volumes de controle e pela taxa de calor transferido por condução e convecção entre o lado quente e o lado frio do trocador:

$$\frac{dE_f}{dt} = F_{f,e}H_{f,e} - F_{f,s}H_{f,s} + Q \quad (3.92)$$

$$\frac{dE_q}{dt} = F_{q,e}H_{q,e} - F_{q,s}H_{q,s} - Q \quad (3.93)$$

Como o acúmulo de matéria no interior do trocador foi desprezado, as vazões de entrada e saída em cada um dos lados do trocador são idênticas:

$$F_{f,e} = F_{f,s} = F_f \quad (3.94)$$

$$F_{q,e} = F_{q,s} = F_q \quad (3.95)$$

A taxa de transferência de energia  $Q$  pode ser determinada a partir do coeficiente de transferência de calor  $U$ , da área de troca térmica  $A$  e do diferencial de temperatura entre os lados do trocador de calor. Ao longo do escoamento a temperatura do fluido quente tende a diminuir enquanto a temperatura do fluido frio se aquece, gerando um perfil de temperatura em ambos os lados do trocador e consequentemente, uma taxa de calor  $Q_x$  distinta para cada posição do trocador definida através da Eq. 3.96.

$$Q_x = UA(T_q - T_f)_x \quad (3.96)$$

a taxa de calor global  $Q$  pode então ser obtida pela integral na Eq. 3.97:

$$Q = \frac{UA}{L} \int_0^L (T_q - T_f) dx \quad (3.97)$$

Geralmente no projeto de trocadores de calor é considerada uma taxa de calor média obtida a partir do teorema integral do valor médio. Essa análise é feita sob hipótese estacionária, com propriedades físicas constantes e despreza os efeitos difusivos. Os perfis de temperatura são utilizados para se encontrar uma expressão para a taxa de calor média. O resultado é uma expressão similar a Eq. 3.96, porém

com um diferencial de temperatura médio ( $\Delta T_{\ln}$ ) ao longo do trocador.

$$Q = UA \Delta T_{\ln} \quad (3.98)$$

$$\Delta T_{\ln} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (3.99)$$

As diferenças de temperatura  $\Delta T_1$  e  $\Delta T_2$  são definidas de acordo com a configuração do trocador de calor:

$$\Delta T_1 = \begin{cases} T_{q,e} - T_{f,s} & \text{se contracorrente} \\ T_{q,e} - T_{f,e} & \text{se cocorrente} \end{cases} \quad (3.100)$$

e

$$\Delta T_2 = \begin{cases} T_{q,s} - T_{f,e} & \text{se contracorrente} \\ T_{q,s} - T_{f,s} & \text{se cocorrente} \end{cases} \quad (3.101)$$

Nada impede o desenvolvimento de um modelo dinâmico capaz de prever o perfil de temperatura. Isso poderia ser realizado a partir de uma expressão diferencial da taxa de calor ao longo da direção de escoamento. O modelo obtido nesse caso, seria uma equação diferencial parcial e para resolvê-la bastaria discretizar espacialmente o volume de controle em  $n$  elementos para se obter  $2n$  (lado quente e frio) equações diferenciais ordinárias. Porém optou-se por evitar a investigação dos perfis de temperatura e focar em um equacionamento macroscópico. Essa escolha foi considerada adequada para as avaliações propostas neste trabalho. Portanto, em analogia à taxa média proveniente da análise estacionária, no modelo dinâmico também foi adotada uma taxa de transferência de calor média baseada na média logarítmica das temperaturas nos extremos do trocador de calor. Mesmo oriunda de uma análise de projeto estacionário a definição de taxa média adotada não implica em perfis de temperatura estacionários já que as temperaturas nos limites do trocador são variáveis dinâmicas. Essa simplificação apenas impõe que a forma funcional dos perfis temperatura seja semelhante àquelas encontradas em condições estacionárias.

As quantidades  $E_f$  e  $E_q$  representam os *holdups* térmicos e podem ser expressos em termos do volume  $V_i$ , da densidade molar  $\rho_i$  e da entalpia que saem de cada região  $i$  do trocador de calor. Nesse caso a hipótese de mistura perfeita está sendo considerada. Uma outra alternativa seria considerar uma condição média (\*) que represente adequadamente a energia acumulada em cada envoltória. Essas duas

possibilidades estão representadas na Eq. 3.102.

$$E_i = \begin{cases} V_i \rho_{i,s} H_{i,s} & \text{para } i \in \{q, f\} \text{ e mistura perfeita} \\ V_i (\rho_i H_i)^* & \text{para } i \in \{q, f\} \text{ e condição média} \end{cases} \quad (3.102)$$

A abordagem adotada neste trabalho foi considerar a condição média como a média aritmética das condições de entrada e saída, isto é:

$$E_i = V_i \left( \frac{\rho_{i,e} + \rho_{i,s}}{2} \right) \left( \frac{H_{i,e} + H_{i,s}}{2} \right) \quad (3.103)$$

O modelo final obtido é constituído pelas Eqs. 3.104 e 3.105 com os *holdups* dados pela Eq.3.103

$$\frac{dE_f}{dt} = F_f (H_{f,e} - H_{f,s}) + UA\Delta T_{ln} \quad (3.104)$$

$$\frac{dE_q}{dt} = F_q (H_{q,e} - H_{q,s}) - UA\Delta T_{ln} \quad (3.105)$$

Para os trocadores de calor no qual apenas um fluido é conhecido (quente ou frio), o modelo se reduz a apenas uma equação diferencial e a taxa de calor  $Q$  é fornecida independentemente da temperatura das correntes, similarmente a um aquecedor elétrico por exemplo. A mudança de fase ao longo do trocador de calor foi levada em consideração e as propriedades das correntes foram determinadas apenas após aplicação do cálculo de flash trifásico,  $[\beta_x, \beta_w, x_i, y_i, w_i] = \text{Flash3P}(T, P, z_i)$ . A entalpia de cada fase presente na corrente é função da temperatura, pressão e da sua composição e pôde ser determinada através do *plug-in CO<sub>2</sub> Therm*. A entalpia final da corrente foi obtida pelo somatório da entalpia de cada fase  $\pi$  (Eq. 3.106). Um procedimento análogo foi utilizado para se determinar a densidade molar (Eq. 3.107).

$$H = \sum_j^{\pi} \beta_j H_j \quad \text{para } j \in \{x, y, w \dots \pi\} \quad (3.106)$$

$$\frac{1}{\rho} = \sum_j^{\pi} \frac{\beta_j}{\rho_j} \quad \text{para } j \in \{x, y, w \dots \pi\} \quad (3.107)$$

A perda de carga ao longo de cada lado do trocador foi modelada com uma especificação independente, isto é, não foi modelada a perda de carga através do fator de atrito e sim por:

$$P_{f,s} = P_{f,e} - \Delta P_f \quad (3.108)$$

$$P_{q,s} = P_{q,e} - \Delta P_q \quad (3.109)$$

Em termos práticos nas análises realizadas ao longo do trabalho considerou-se nula a diferença de pressão.

### 3.4.3 Válvulas

Foram realizadas avaliações considerando tanto válvulas de controle estacionárias como válvulas que apresentam dinâmica não desprezível. O modelo estacionário deve ser capaz de prever a vazão de fluido que escoar pelo seu interior conhecendo-se *a priori* a pressão na linha de entrada e na linha de saída e as propriedades das correntes. Para fluidos incompressíveis essa relação é dada pela diferença de pressão ao longo da válvula sendo a vazão molar  $F$  determinada por:

$$F = K_v \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho_m}} \quad (3.110)$$

em que  $K_v$  é uma constante característica da válvula e  $\rho_m$  é a massa específica do fluido. No entanto, as correntes de processo avaliadas neste trabalho, apresentam elevado teor de  $\text{CO}_2$  e estão afastadas da condição em que a hipótese de incompressibilidade é válida. O modelo da válvula proposto levou em consideração a dependência funcional existente entre a massa específica e a pressão, não negligenciando a compressibilidade.

Para fluidos incompressíveis, a equação de válvula tem origem na equação de Bernoulli e essa por sua vez tem origem na aplicação de hipóteses simplificadoras na equação do movimento de Navier-Stokes. Essa equação foi o ponto de partida para se desenvolver uma expressão para válvulas que operam com fluidos compressíveis. A equação de Navier-Stokes é obtida pelo balanço de quantidade de movimento em um volume de controle arbitrário.

$$\frac{\partial \rho_m u}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_m u V) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \rho_m f_{x,campo} + F_{x,visc} \quad (3.111)$$

$$\frac{\partial \rho_m u}{\partial t} + \left( \rho_m u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho_m v \frac{\partial u}{\partial y} + \rho_m w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial x} + \rho_m f_{x,campo} + F_{x,visc} \quad (3.112)$$

em que  $u, v$  e  $w$  correspondem aos elementos do vetor velocidade em coordenadas cartesianas  $xyz$ . As forças de campo e viscosas estão associadas aos termos  $f_{x,campo}$  e  $F_{x,visc}$ , respectivamente.

Aplicando-se as hipóteses de estado estacionário, escoamento unidirecional e forças de campo desprezível a Eq. 3.112 pode ser simplificada. A Eq. 3.114 obtida é uma forma mais geral da equação de Euler já que em sua forma clássica a

hipótese de fluido invíscido é considerada e o termo relativo às forças viscosas é desprezado.

$$\rho_m u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + F_{x,visc} \quad (3.113)$$

ou após manipulação:

$$u du = -\frac{dP}{\rho_m} + \frac{F_{x,visc}}{\rho_m} dx \quad (3.114)$$

As forças viscosas são geralmente funções da viscosidade do fluido e da velocidade de escoamento ao quadrado. Para o escoamento em tubulações, por exemplo, as forças viscosidade são função do fator de atrito  $f$ , da velocidade  $u$ , do diâmetro da tubulação  $D$ , da massa específica  $\rho_m$ .

$$F_{x,visc} = -\rho_m \frac{f u^2}{2D} \quad (3.115)$$

O escoamento ao longo de uma válvula pode ser interpretado como uma perda de energia localizada e o termo  $dx$  na Eq. 3.114 deixa de ter significado. Uma forma alternativa é reescrevê-la em termos de uma variação de força viscosa. Aliando-se essa proposta à definição dada na Eq. 3.115 é possível obter uma equação capaz de tratar perdas localizadas.

$$u du = -\frac{dP}{\rho_m} + \frac{1}{\rho_m} \delta F_{x,visc} \quad (3.116)$$

em que :

$$\delta F_{x,visc} = -\rho_m \frac{f du^2}{2D} = -\rho_m \frac{f}{D} u du = -\rho_m K_v u du \quad (3.117)$$

Após substituição na Eq. 3.116:

$$u du = -\frac{dP}{\rho_m} - K_v u du \quad (3.118)$$

e agrupando-se os termos  $u du$ :

$$u du (1 + K_v) = -\frac{dP}{\rho_m} \quad (3.119)$$

A velocidade de escoamento  $u$  pode ser definida como a razão entre a vazão volumétrica  $Q$  e a área transversal de escoamento  $A$ ,  $u = Q/A$ . Por sua vez, a vazão volumétrica é obtida através produto da vazão molar  $F$  pelo volume específico  $v_m$  e



massa molar  $MM$  do fluido, levando a:

$$u = \frac{FMMv_m}{A} \quad \text{e} \quad du = \frac{FMM}{A} dv_m \quad (3.120)$$

Substituindo na Eq. 3.119 e reconhecendo que  $\rho_m = 1/v_m$ :

$$\left(\frac{FMM}{A}\right)^2 (1 + K_v) v_m dv_m = -v_m dP \quad (3.121)$$

Dividindo ambos os lados da equação por  $v_m^2$  e realizando a integração do estado 1 até o estado 2 tem-se:

$$\left(\frac{FMM}{A}\right)^2 = \frac{1}{(1 + K_v)} \frac{\int_1^2 \frac{dP}{v_m}}{\int_1^2 d \ln(v_m)} \quad (3.122)$$

ou:

$$\left(\frac{FMM}{A}\right)^2 = \frac{1}{(1 + K_v)} \frac{\int_1^2 -\rho_m dP}{\ln\left(\frac{\rho_{m,1}}{\rho_{m,2}}\right)} \quad (3.123)$$

O termo contantes que pré-multiplica a razão entre as integrais pode ser redefinido em termos de uma nova constante incluindo a posição da abertura da válvula  $x_v$ , levando a:

$$\left(\frac{FMM}{A}\right)^2 = (K_v x_v)^2 \frac{\int_1^2 -\rho_m dP}{\ln\left(\frac{\rho_{m,1}}{\rho_{m,2}}\right)} \quad (3.124)$$

A integração remanescente na Eq. 3.124 foi obtida via método de quadratura de Simpson:

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{6} \left[ f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right] \quad (3.125)$$

Incorporando-se a quadratura de Simpson na Eq. 3.124, o modelo empregado para representar a vazão molar através das válvulas foi finalmente obtido.

$$F = \left(\frac{A}{MM}\right) (K_v x_v) \left[ \frac{\Delta P (\rho_{m,1} + 4\rho_{m,12} + \rho_{m,2})}{6} \right]^{1/2} \left[ \ln\left(\frac{\rho_{m,1}}{\rho_{m,2}}\right) \right]^{-1/2} \quad (3.126)$$

A temperatura na saída das válvulas foi determinada a partir da consideração

de fluxo isentálpico.

$$H(T_1, P_1) = H(T_2, P_2) \quad (3.127)$$

Assim como realizado na modelagem dos trocadores de calor, levou-se em consideração a mudança de fase ao longo do escoamento e as propriedades das correntes foram determinadas apenas após aplicação do cálculo de flash trifásico. A dinâmica da válvula foi incorporada na abertura da válvula através de uma equação diferencial linear de primeira ordem (Eq. 3.128). Essa equação garante uma dinâmica de primeira ordem com uma constante de tempo  $\tau$  entre a abertura da válvula  $x_v$  e o sinal de abertura de válvula  $x_{v,s}$ :

$$\tau \frac{dx_v}{dt} = x_{v,s} - x_v \quad (3.128)$$

### 3.4.4 Bomba de Injeção

A bomba de injeção é responsável por transferir energia para o fluido que escoar no seu interior. Essa transferência ocorre através da conversão do trabalho de eixo da bomba em energia mecânica e térmica no fluido. O modelo deve ser capaz de prever a pressão e temperatura na descarga da bomba conhecendo-se, *a priori*, as condições de temperatura, pressão e vazão na sua sucção. Adicionando-se um termo infinitesimal relativo ao trabalho de eixo da bomba ( $\delta W_{x,eixo}$ ), ao lado direito da equação de Navier-Stokes (Eq. 3.112) e as mesmas hipóteses simplificadoras da equação de Euler (estado estacionário, escoamento unidirecional, forças de campo e forças viscosas desprezíveis) tem-se:

$$\rho_m u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial P}{\partial x} + \delta F_{x,eixo} \quad (3.129)$$

Dividindo ambos os lados da Eq. 3.129 pela massa específica  $\rho_m$ :

$$u du = -\frac{dP}{\rho_m} + \frac{\delta F_{x,eixo}}{\rho_m} dx \quad (3.130)$$

e substituindo o termo da força de eixo pelo trabalho específico (energia/massa):

$$u du = -\frac{dP}{\rho_m} + \delta W_{x,eixo} \quad (3.131)$$

A razão energia por unidade de peso é usualmente utilizada no cálculo de bombas, essa grandeza é conhecida como o *head* ( $H_b$ ) da bomba. Sua relação com o trabalho específico é dada por  $\delta H_b = \delta W_{x,eixo}/g$ . Escrevendo-se a Eq. 3.131 em termos de  $H_b$

tem-se:

$$\delta H_b = \frac{u du}{g} + \frac{dP}{\rho g} \quad (3.132)$$

Para fluidos incompressíveis a massa específica é independente da pressão e não havendo efeitos de aceleração, isto é  $du = 0$ , a integração da Eq. 3.132 fornece a seguinte expressão para o  $\Delta P$  através da bomba:

$$\Delta P = H_b \rho g \quad (3.133)$$

No sistema de injeção são esperadas correntes ricas em  $\text{CO}_2$ , o que não permite assumir a hipótese de fluido incompressível. A integração da Eq. 3.132 nesse caso fornece:

$$H_b = \frac{u_d^2 - u_s^2}{2g} + \frac{1}{g} \int_s^d \frac{dP}{\rho_m} \quad (3.134)$$

Calculando numericamente a integral na Eq. 3.134 a partir da fórmula de Simpson:

$$H_b = \frac{u_d^2 - u_s^2}{2g} + \frac{\Delta P}{6g} \left( \frac{1}{\rho_{m,s}} + \frac{4}{\rho_{m,sd}} + \frac{1}{\rho_{m,d}} \right) \quad (3.135)$$

A temperatura na linha de descarga da bomba foi calculada a assumindo-se que o fluido ao longo da bomba passa por um processo isentrópico. Normalmente a variação de entalpia é dada por:

$$dH = T dS + \frac{dP}{\rho} \quad (3.136)$$

mas para um processo isentrópico tem-se  $dH = \frac{dP}{\rho}$  ou:

$$H_d(T_d, P_d) - H_s(T_s, P_s) = MM \int_s^d \frac{dP}{\rho_m} \quad (3.137)$$

A potência da bomba  $\dot{W}_{x,eixo}$ , está diretamente relacionada ao *head* através da Eq. 3.138.

$$\dot{W}_{x,eixo} = H_b (FMM) g \quad (3.138)$$

No modelo também foi considerado a mudança do estado de equilíbrio ao longo da bomba. Para isso, foram realizados cálculos de flash nas correntes de sucção e descarga da bomba.

### 3.4.5 Estratégias de Controle

Duas estratégias de controle foram implementadas, o controle PID clássico e o controle preditivo multivariável. O PID foi implementado no EMSO e no Simulink enquanto o MPC foi implementado apenas no Simulink.

#### PID

O EMSO conta com uma biblioteca de modelos matemáticos pré-definidos. Dentre esses modelos há uma coletânea de configurações de controladores PID. Basicamente esses modelos são capazes de fornecer uma lei de controle adequada para as variáveis manipuladas  $u$  a partir do desvio  $e$  observado entre o valor da variável controlada  $y$  e o seu valor desejado  $y_d$ . Essa lei de controle pode ser escrita, em sua forma ideal, como:

$$u = u_0 + K_c \left( e + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e dt + \tau_D \frac{de}{dt} \right) \quad (3.139)$$

O termo  $u_0$  representa o valor nominal da variável manipulada e  $K_c$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$  são os parâmetros de sintonia. A Eq. 3.139 é constituída por 3 termos relativos às ações de controle proporcional  $u_p$ , integral  $u_I$  e derivativa  $u_D$ :

$$u = u_0 + K_c (u_p + u_I + u_D) \quad (3.140)$$

Essas parcelas são implementadas a partir do seguinte conjunto de equações:

$$u_p = e \quad (3.141)$$

$$\tau_I \frac{du_I}{dt} = e \quad (3.142)$$

$$\tau_D \frac{de}{dt} = u_D \quad (3.143)$$

Os valores das variáveis de entrada ( $y$ ) e saída ( $u$ ) foram previamente normalizados dentro do intervalo  $[0,1]$ . As variáveis normalizadas  $\bar{y}$  e  $\bar{u}$  foram definidas a partir dos valores máximos e mínimos de  $y$  e  $u$ :

$$\bar{y} = \left( \frac{y - y_{min}}{y_{max} - y_{min}} \right) \quad e \quad \bar{u} = \left( \frac{u - u_{min}}{u_{max} - u_{min}} \right) \quad (3.144)$$

O controlador PID no EMSO exige a configuração de alguns parâmetros adicionais. Esses parâmetros estão relacionados aos filtros de primeira ordem implementados para o termo derivativo, para a variável de entrada  $y$  e para seu valor desejado  $y_d$ . A implementação do controlador PID no Matlab foi realizada através das funções pré-definidas no Simulink. Procurou-se adaptar a configuração do con-

trolador existente no Simulink de modo a se obter um modelo comparável àquele implementado no EMSO.

Os parâmetros de sintonia foram ajustados através da metodologia IMC (*Internal Model Control*) (RIVERA, 1999)). Essa abordagem foi adotada porque considera, explicitamente, a questão da robustez na sua formulação (SEBORG *et al.*, 2010). Na sintonia IMC são necessários modelos lineares no domínio de Laplace (ver Apêndice C). As funções de transferência  $G(s)$ , relacionando as variáveis de entrada  $u$  às variáveis de saída  $y$  foram obtidas através de uma etapa de identificação de processo realizada no Matlab. A identificação consiste em ajustar um modelo, neste caso linear, aos dados dinâmicos da planta (representada pelo modelo não linear implementado no EMSO). A resposta não linear da planta  $y$  foi obtida através da simulação de uma variação do tipo degrau na variável  $u$ . Na Seção B.1 do Apêndice B é apresentado um exemplo de *script* do Matlab utilizado para identificação do processo. Após obtida a função de transferência  $G(s) = Y(s)/U(s)$ , os parâmetros de sintonia de cada controlador foram determinados em função do ganho e das constantes de tempo de  $G(s)$ , de acordo com as fórmulas apresentadas na Tabela C.1 do Apêndice C. Como proposto por RIVERA (1999), nos casos em que o modelo identificado apresentou resposta inversa, aplicou-se um filtro de primeira ordem em série com a ação de controle (Eq. 3.145). O valor do novo parâmetro de sintonia  $\tau_F$  é igual à constante de tempo presente no numerador de  $G(s)$ .

$$u(s) = K_c \left( 1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \left( \frac{1}{\tau_F s + 1} \right) e(s) \quad (3.145)$$

## MPC

O controle preditivo multivariável é uma estratégia que emprega um modelo explícito da planta que se deseja controlar. Esse modelo é utilizado para prever o comportamento futuro da planta. Essa capacidade de predição permite resolver um problema de otimização em que se deseja minimizar o desvio entre a variável controlada  $y$  e o seu valor desejado  $y_d$  ao longo de um horizonte de predição  $H_p$ . O problema de otimização formulado pode ainda conter restrições associadas às variáveis manipuladas  $u$  e às variáveis controladas  $y$  (BEMPORAD e MORARI, 1999).

O controle MPC foi adotado nesta dissertação principalmente devido à sua habilidade de lidar com as restrições de processo, o que é particularmente importante para operações submarinas, onde a segurança é requisito fundamental. Neste trabalho foi empregado o MPC linear, caracterizado por um modelo de predição linear. Nesse caso a lei de controle é resultante da solução de um problema de otimização

quadrática, especificamente um problema de minimização definido pela Eq. 3.146.

$$\begin{aligned}
\min_u \quad & J_k(u) = \sum_{i=0}^{H_p-1} e^T \mathbf{Q}e + \Delta u^T \mathbf{R}_{\Delta u} \Delta u + u^T \mathbf{R}_u u \\
\text{subject to: } & y(k+1+j) = Ay(k+j) + Bu(k+j) \quad j = 0, 1, \dots, H_p - 1 \\
& y_{min} \leq y \leq y_{max}, \\
& u_{min} \leq u \leq u_{max}, \\
& \Delta u_{min} \leq \Delta u \leq \Delta u_{max}
\end{aligned} \tag{3.146}$$

Além do desvio quadrático das variáveis controladas  $e^T \mathbf{Q}e$ , a função objetivo  $J_k$  contém outros dois termos. O termo  $\Delta u^T \mathbf{R}_{\Delta u} \Delta u$  busca minimizar ações agressivas nas variáveis manipuladas e o termo  $u^T \mathbf{R}_u u$  visa minimizar o valor absoluto dessas variáveis, geralmente associado ao gasto energético do processo.

O MPC linear foi implementado no ambiente Simulink do Matlab com auxílio das funções existentes no *toolbox* de controle. A simulação da planta em malha fechada foi possível a partir da integração entre o EMSO e o Simulink. O modelo não linear do EMSO, representando a planta, foi convertido em uma *S-function*. Os sinais de saída da *S-function* foram configurados para representar as variáveis controladas da planta. Esses sinais foram associados ao controlador MPC que por sua vez determinou a ação de controle ótimo. As variáveis manipulada definidas pelo MPC foram finalmente associadas aos sinais de entrada da *S-function*.

Os modelos lineares necessários para configuração do controlador foram obtidos via identificação, processo similar aquele empregado na sintonia do controlador PID. Porém, agora é necessário se obter funções de transferência relacionando não apenas um par de entrada e saída, mas as funções relacionado cada entrada  $u$  a cada saída  $y$ .

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

Os resultados obtidos foram divididos em duas grandes seções ao longo deste capítulo. O objetivo foi separar a etapa de avaliação termodinâmica da etapa de simulação e controle do processo de separação submarina de CO<sub>2</sub>. Na primeira etapa os algoritmos de flash implementados foram validados a partir de dados experimentais e predições publicados na literatura. Alguns diagramas bifásicos contendo regiões ELV e ELL foram gerados e foi realizada uma discussão acerca das características do equilíbrio de fases em misturas contendo CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Foram abordadas, por exemplo, a influência da temperatura e da presença de componentes leves como metano no comportamento das fases em equilíbrio. Foi dada atenção sobre alguns aspectos associados à qualidade de predição, como os parâmetros de interação adequados e a definição apropriada do tipo de raízes para o fator de compressibilidade. A qualidade da predição da massa específica da fase rica em CO<sub>2</sub> e sua dependência com a temperatura também foi analisada e confrontada com os dados para CO<sub>2</sub> puro, publicados no *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Diagramas trifásicos contendo regiões ELLV e ELLL foram gerados e validados. Foi dada atenção especial à caracterização da influência da presença de água principalmente na região do espaço P-T em que é esperada a coexistência de uma fase oleosa com uma fase líquida rica em CO<sub>2</sub>.

No segundo conjunto de resultados foi apresentado o processo de separação submarino proposto e as diretrizes técnicas que nortearam a sua concepção. Foram apresentadas as variáveis de projeto, a filosofia de *design*, o dimensionamento dos equipamentos, e as condições nominais de operação do processo. Um processo alternativo de integração energética foi proposto utilizando-se a energia da corrente na descarga da bomba de injeção para pré-aquecimento da corrente de alimentação do vaso separador. Foram apresentadas simulações dinâmicas em cenários de perturbação nas condições do reservatório e nas variáveis manipuladas. Finalmente as estratégias de controle propostas foram avaliadas quanto aos seus desempenhos.

## 4.1 Equilíbrio Termodinâmico

### 4.1.1 ELV e ELL

O método de cálculo de flash bifásico implementado no *plug-in CO<sub>2</sub>Therm* foi utilizado para prever o equilíbrio de fases em uma mistura de CO<sub>2</sub> com hidrocarbonetos. Nesses sistemas são esperadas regiões ELV, ELL e ELLV. O equilíbrio trifásico (ELLV) entre a fase oleosa e duas outras fases ricas em CO<sub>2</sub> (vapor e líquido) ocorre em um pequeno intervalo de pressão e por isso não foi considerado. O algoritmo de flash bifásico foi validado a partir dos dados experimentais publicados por LUCAS *et al.* (2016). Esses dados de equilíbrio de fases foram medidos para misturas entre CO<sub>2</sub> e um óleo “morto” caracterizado por 4 pseudo-componentes ( $F_1, F_2, F_3$  e  $F_4$ ). A composição do óleo e a correspondência dos pseudo-componentes em termos de faixa de hidrocarbonetos estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição óleo “morto”

Pseudo-componente	n <sup>o</sup> de Carbono	mol%
$F_1$	C <sub>8-9</sub>	28,3
$F_2$	C <sub>8-16</sub>	23,1
$F_3$	C <sub>12-23</sub>	27,1
$F_4$	C <sub>23+</sub>	21,5

O cálculo de flash foi utilizado para gerar o diagrama de fases P– $z_{CO_2}$  de uma mistura contendo o óleo morto e 85% mol de CO<sub>2</sub> com pressões variando de 1 a 300 bar. A fração molar do CO<sub>2</sub> na fase oleosa ( $L_1$ ) e na fase rica em CO<sub>2</sub> ( $L_2$  ou V) foram determinadas a 40°C e 60°C e os resultados estão apresentadas no diagrama pseudo-binário das Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

O algoritmo de flash foi capaz de prever satisfatoriamente o complexo equilíbrio de fases observado em misturas entre óleo e CO<sub>2</sub>. As curvas de equilíbrio LV e LL encontradas, apresentaram boa aderência com os resultados experimentais. A região de coexistência de três fases (ELLV) não foi determinada já que o algoritmo prevê apenas a existência de duas fases em equilíbrio.

A 40°C e composição global de CO<sub>2</sub> inferior a 70% foi observado equilíbrio entre uma fase vapor rica em CO<sub>2</sub> (V) e uma fase líquida oleosa ( $L_1$ ). A elevação da pressão do sistema aumenta gradativamente a fração molar de CO<sub>2</sub> na fase oleosa e consequentemente a quantidade da fase vapor reduz em detrimento da fase oleosa. A linha de saturação contínua na Figura 4.1 representa o lugar geométrico dos valores de pressão em que há condensação total da fase vapor, constituindo um ponto de bolha  $L_1V$ . Em pressões acima desta curva a fase vapor desaparece restando



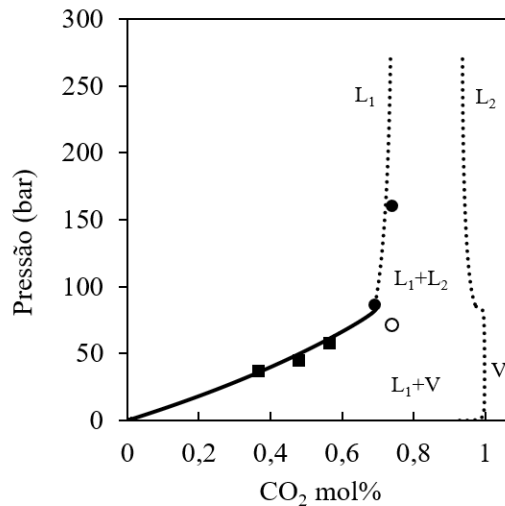


Figura 4.1: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  para o sistema óleo/ $\text{CO}_2$  a  $40^\circ\text{C}$ . Predição PR: Orvalho  $L_1L_2$  ou  $L_1V$  ( $\cdots$ ) e bolha  $L_1V$  ( $-$ ). Experimental: Orvalho  $L_1L_2$  ( $\bullet$ ), bolha  $L_1L_2V$  ( $\circ$ ) e bolha  $L_1V$  ( $\blacksquare$ ).

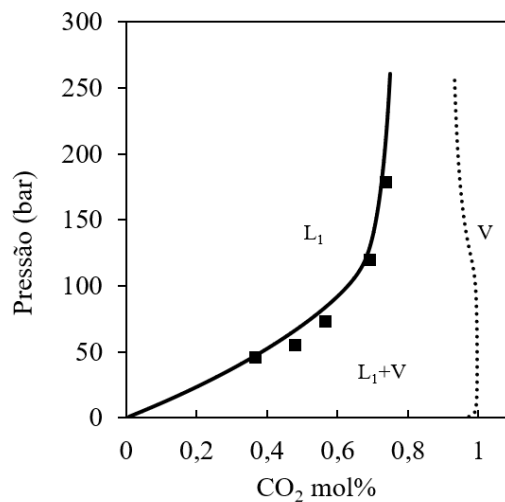


Figura 4.2: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  para o sistema óleo/ $\text{CO}_2$  a  $60^\circ\text{C}$ . Predição PR: ( $\cdots$ ) e ( $-$ ). Experimental: Bolha  $L_1V$  ( $\blacksquare$ ).

apenas uma única fase oleosa. Porém, no caso de misturas ricas em  $\text{CO}_2$  ( $> 70\%$ ), o aumento da pressão leva ao surgimento de uma segunda fase líquida, rica em  $\text{CO}_2$  ( $L_2$ ). A fase  $L_2$  aparece em pressões superiores a 90 bar. Vale ressaltar que nesta região do diagrama de fases esperava-se a coexistência das três fases em equilíbrio ( $L_1, L_2$  e  $V$ ) em um curto intervalo de pressão. Essa região, no entanto, não foi observada devido à consideração inicial de equilíbrio bifásico. Conseqüentemente, a fase vapor se transforma integralmente na fase  $L_2$  dando origem a uma região  $EL_1L_2$ . Diferentemente do que foi observado na região de baixo teor no  $\text{CO}_2$  o aumento da pressão para valores superiores a 90 bar, não altera significativamente nem a composição da fase oleosa e nem a sua fração molar. Em outras palavras, a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na fase oleosa passa a ser fracamente afetada pela pressão

nessa região. Esse é um comportamento característico de imiscibilidade líquido-líquido. Mesmo assim, para composição global de  $\text{CO}_2$  situada na faixa de 70% a 75%, o aumento da pressão pode levar a condensação total da fase  $L_2$ . Os valores de pressão, em que ocorre a transição de uma região  $EL_1L_2$  para uma região monofásica  $L_1$ , correspondem a linha pontilhada à esquerda da Figura 4.1. Essa linha pode ser considerada uma curva de ponto de orvalho, já que a redução gradativa da pressão ao longo dela acarreta no surgimento das primeiras gotículas da fase  $L_2$ . Para teor de  $\text{CO}_2$  superior a 75% o aumento da pressão já não modifica a fração molar das fases e nem suas composições, levando a uma região de imiscibilidade total entre as fases  $L_1$  e  $L_2$ . Não verificou-se miscibilidade entre as fases líquidas, mesmo em pressões tão elevadas quanto 300 bar (LUCAS *et al.*, 2016).

A dependência da fração molar da fase oleosa  $\beta_x$  com a pressão a  $40^\circ\text{C}$  pode ser vista na Figura 4.3. Trata-se de um diagrama  $P-\beta_x$  parametrizado para alguns valores de composição global de  $\text{CO}_2$  variando de 35% a 90%. Para teores de  $\text{CO}_2$  de até 70% mol, o aumento da pressão leva à condensação total da fase vapor ( $\beta_x = 1$ ). No intervalo de 70% a 75% mol a condensação total ainda ocorre, porém em valores de pressão relativamente maiores. Apenas quando a fração molar de  $\text{CO}_2$  ultrapassa 75% mol, a fração molar da fase oleosa é sempre inferior a 1 independente do valor da pressão, devido à formação de uma região de imiscibilidade líquido-líquido.

O diagrama de fases obtido a  $60^\circ\text{C}$  apresentou características bem semelhantes às aquelas já observadas e comentadas para o diagrama a  $40^\circ\text{C}$ . Por isso, apenas as mudanças mais relevantes entre ambos os diagramas foram abordadas. Na Figura 4.2 é possível observar que a curva do ponto de bolha recai sobre valores de pressão mais elevados do que aqueles observados na Figura 4.1. A diferença entre a pressão do ponto de bolha a  $60^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$  atinge um máximo quando a composição global de  $\text{CO}_2$  está próxima a 70% mol. A partir deste ponto as curvas tendem a coincidir.

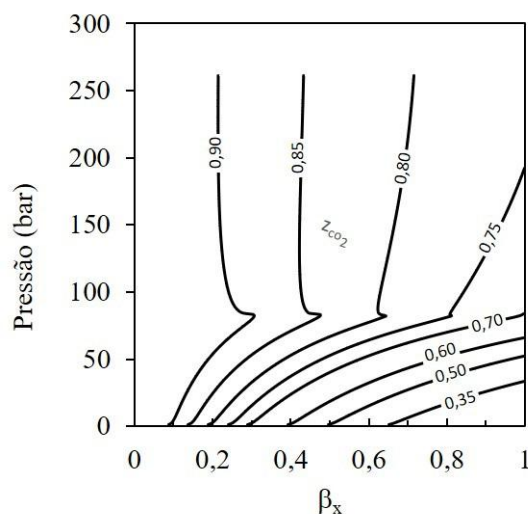


Figura 4.3: Diagrama  $P-\beta_x$  para o sistema óleo/ $\text{CO}_2$  a  $40^\circ\text{C}$ .

Embora as curvas de saturação a 40°C e 60°C sejam praticamente coincidentes para óleos ricos em CO<sub>2</sub> (> 70%), elas são qualitativamente distintas. A 60°C não foi observado experimentalmente o surgimento de uma fase líquida rica em CO<sub>2</sub>, tendo sido verificada apenas uma transição líquido-vapor. A 40°C a curva de saturação corresponde a uma curva de ponto de orvalho enquanto que a 60°C é apenas uma continuação da curva de ponto de bolha já observado em baixos teores de CO<sub>2</sub>. Comparando as Figuras 4.1 e 4.2 é possível identificar ainda que a 40°C há uma descontinuidade na curva de orvalho à direita do diagrama de fases (curva que representa a composição de V ou L<sub>2</sub>) enquanto que a 60°C essa curva é contínua. Essa constatação matemática, obtida através da predição, vai ao encontro da observação experimental sugerindo que o surgimento de uma fase líquida rica em CO<sub>2</sub> possui um aspecto de descontinuidade. Além disso, sugere que a fase L<sub>2</sub> tem uma maior afinidade pelos hidrocarbonetos em detrimento da fase vapor. A descontinuidade observada nessas curvas pode servir para caracterizar o surgimento de uma outra fase líquida no sistema.

### **Raízes das Equações de Estado Cúbicas**

A descontinuidade nos diagramas de fases pode ser atribuída ao tipo de raízes encontradas para o fator de compressibilidade  $Z$  na equação de estado cúbica (raízes reais, complexas, múltiplas, etc.). As descontinuidades se evidenciam principalmente em regiões onde mais de uma raiz real é esperada. A fim de investigar as características dessas raízes, um procedimento simples foi implementado para identificar o número de raízes reais para a fase rica em CO<sub>2</sub> que satisfaz a solução do cálculo de flash. O procedimento proposto consistiu em configurar o algoritmo de duas formas distintas. Na primeira delas foram consideradas raízes do tipo vapor para a fase rica em CO<sub>2</sub> e na segunda alternativa foram consideradas raízes do tipo líquido. Se os diagramas de fases gerados ao final de cada procedimento forem coincidentes, significa que apenas uma raiz real para  $Z$  foi encontrada ao longo do processo iterativo, ou que pelo menos apenas um tipo de raiz satisfaz o problema de flash. Por outro lado, se ao final do procedimento forem obtidos dois diagramas de fases distintos, significa que a escolha do tipo de raiz influencia na predição de equilíbrio e mais do que isso significa que o problema apresenta mais de uma solução possível.

Para uma determinada condição de pressão e temperatura o algoritmo de flash é capaz de prever a composição das fases em equilíbrio, mas antes é necessário optar por apenas uma dentre as três possíveis raízes da equação cúbica. Esta definição é realizada no início do procedimento iterativo e é mantida até a convergência. Em sistemas em que as características das fases são previamente conhecidas é usual considerar a maior raiz para a fase vapor e a menor raiz para a fase líquida. Porém,

há sistemas em que a classificação das fases em líquido e vapor não é tão óbvia, sendo necessário optar por um tipo de raiz para conduzir o processo iterativo. Esse tipo de indefinição ocorre, por exemplo, para a fase rica em  $\text{CO}_2$  em valores elevados de pressão. Em alguns sistemas apenas uma raiz real é verificada dentro de um amplo espectro de pressão e temperatura. Nesses casos optar ou não por um tipo de raiz é indiferente para o resultado, bastando apenas utilizar a raiz real e desprezar as demais raízes (par complexo conjugado). Em outros sistemas ao longo do processo iterativo é possível encontrar três raízes reais e se o estado em que as fases se encontram não for conhecido *a priori*, deve-se optar por uma dentre as três raízes. Como já foi visto nas Figuras 4.1 e 4.2, nem sempre é possível saber, a priori, quando a fase rica em  $\text{CO}_2$  se comportará como vapor ou como líquido. Os resultados apresentados até então foram obtidos, por exemplo, com raízes características de líquido tanto para a fase oleosa quanto para fase rica em  $\text{CO}_2$ .

Para avaliar se a escolha das raízes influencia na predição dos diagramas de fases, os resultados apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2 foram recalculados admitindo-se agora raízes características de vapor para a fase rica em  $\text{CO}_2$ . Os diagramas obtidos com raiz de vapor foram idênticos àqueles obtidos considerando raiz de líquido, sendo irrelevante a escolha do tipo de raiz nestes casos. Conseqüentemente as raízes encontradas são independentes desta escolha e provavelmente dentro de todo envelope de fases apenas uma raiz real é esperado a  $40^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ . A Figura 4.4 ilustra o comportamento do fator de compressibilidade da fase rica em  $\text{CO}_2$  em função da pressão, após convergência do cálculo de flash. Como os resultados para a raiz de líquido e vapor foram idênticos, as curvas na Figura 4.4 se sobrepõem. A  $60^\circ\text{C}$  quanto maior a pressão, menor o valor de  $Z$  até a pressão de 125 bar aproximadamente. Para valores maiores de pressão o fator de compressibilidade passa por

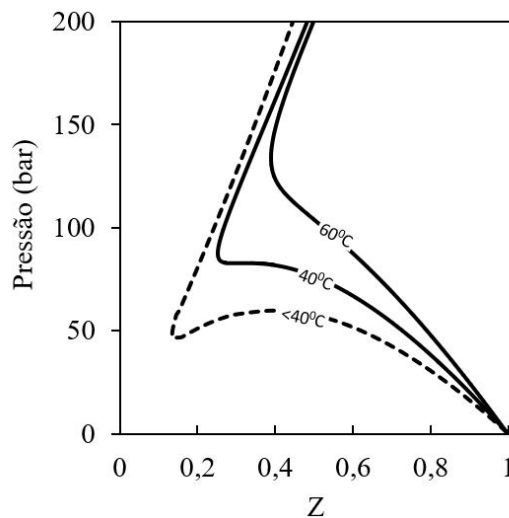


Figura 4.4: Fator de compressibilidade  $Z$  da fase rica em  $\text{CO}_2$  em função da pressão.

um mínimo e começa a crescer porém de forma mais atenuada. Percorrendo-se uma linha imaginária paralela ao eixo das abscissas para qualquer valor de pressão de 0 a 200 bar, um único valor de  $Z$  é encontrado, evidenciando a existência de apenas uma raiz real. Porém a  $40^\circ\text{C}$  a curva do fator de compressibilidade encontra um platô próximo a 90 bar, indicando a possibilidade de existência de múltiplas raízes. A ocorrência de mais de uma raiz nessa região conduziria a diagramas de fases distintos ao se optar por um tipo de raiz ou por outro. No entanto, mesmo com precisão de  $10^{-3}$  bar, não se verificou diferença entre os diagramas gerados, confirmando que existe apenas uma raiz real nesta temperatura. É razoável supor intuitivamente que em temperaturas inferiores a  $40^\circ\text{C}$  três raízes sejam possíveis, conforme representado na curva tracejada da Figura 4.4. Ao se passar um linha paralela à abscissa ela toca a curva tracejada em três pontos quando a pressão está próxima a 50 bar e provavelmente a escolha do tipo de raiz afeta a predição do envelope de fases.

Essa hipótese foi confirmada ao se avaliar a predição de equilíbrio a  $20^\circ\text{C}$ . Diferentemente do observado a  $40^\circ\text{C}$  e a  $60^\circ\text{C}$ , os diagramas de fases obtidos foram afetados pela escolha do tipo de raiz e essa diferença se concentrou em pressões entre 46 a 60 bar. Para os demais valores de pressão as composições de equilíbrio foram independentes da definição do tipo de raiz para inicializar o algoritmo. Na Figura 4.5 estão representados os diagramas de fases gerados considerando-se raízes de líquido e vapor para a fase rica em  $\text{CO}_2$ . No primeiro diagrama ambas as curvas de saturação, à esquerda e à direita, apresentaram uma descontinuidade em 46 bar. No segundo diagrama essa descontinuidade ocorreu em 60 bar. Ao se considerar raiz do tipo líquido, a predição do surgimento da fase líquida rica em  $\text{CO}_2$  foi antecipada. Já no segundo diagrama, ao se considerar raiz de vapor, a curva do ponto de bolha se estendeu até aproximadamente 60 bar e a partir desse valor apenas um tipo de raiz

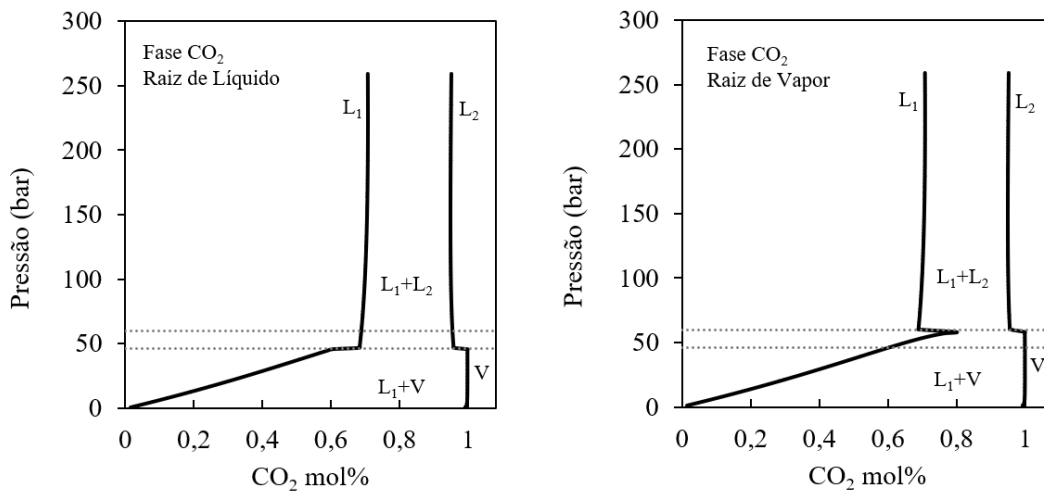


Figura 4.5: Diagramas  $P-z_{\text{CO}_2}$  para o sistema óleo/ $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em função da definição do tipo de raiz.

foi encontrada gerando a descontinuidade observada. O segundo diagrama apresentou um efeito não esperado de redução do teor de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa com aumento da pressão na região próxima a 60 bar. Esse fenômeno retrógrado não foi observado experimentalmente devendo se tratar de uma região de instabilidade o que confere ao primeiro diagrama uma maior coerência física. Porém nem o primeiro nem o segundo diagrama foram capazes de representar satisfatoriamente o sistema no intervalo entre 46 e 60 bar. É provável que exista um valor intermediário de pressão dentro deste intervalo de tal forma que abaixo dele seja adequado admitir raiz de vapor e para valores superiores deve-se adotar raiz de líquido. Uma maneira adequada de determinar esse valor seria através de um método de estabilidade. Por exemplo, calculando-se a energia livre de Gibbs total para cada caso e escolher aquele que fornece o menor valor. Ao se avaliar as raízes do polinômio para a fase rica em  $\text{CO}_2$  foram obtidos os seguintes resultados:

- Para valores de pressão fora do intervalo 46–60 bar, apenas uma raiz real foi encontrada, independente do tipo de raiz escolhida para iniciar o algoritmo. Nesses casos os diagramas de fases foram coincidentes;
- Para valores dentro do intervalo 46–60 apenas uma raiz real foi encontrada ao final do processo iterativo, quando se optou por raízes do tipo líquido;
- Quando se optou por raízes do tipo vapor, três raízes reais foram encontradas no intervalo 46-60 bar após convergência. A maior delas foi sempre escolhida ao longo da execução do algoritmo.

A Figura 4.6 apresenta dois gráficos comparando os valores de  $Z$  para a fase rica em  $\text{CO}_2$  a  $20^\circ\text{C}$  em função da definição do tipo de raiz e após convergência do

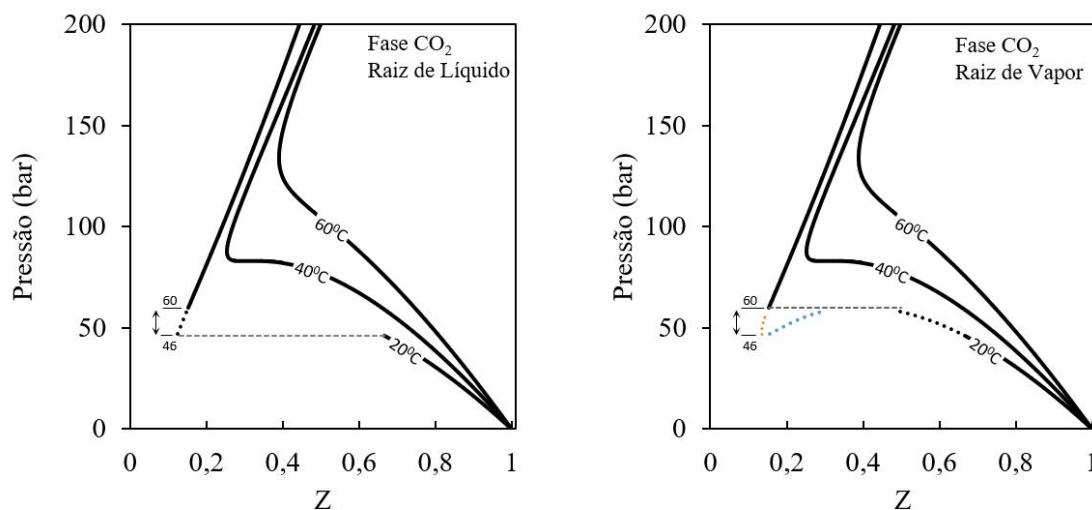


Figura 4.6: Fator de compressibilidade  $Z$  da fase rica em  $\text{CO}_2$  em função da pressão e da definição do tipo de raiz. Raiz escolhida ( $\cdots$ ) e demais raízes ( $\cdots$ ) e ( $\cdots$ )

cálculo de flash. No primeiro deles admitiu-se raiz de líquido e foi observado uma descontinuidade na curva a partir de 46 bar. A fase rica em CO<sub>2</sub> migrou de uma condição característica de vapor para uma condição característica de líquido. No segundo gráfico considerou-se raiz de vapor e a descontinuidade foi observada entre 58 e 60 bar. Neste caso o sistema permaneceu com característica de vapor até 58 bar aproximadamente (linha pontilhada preta). Importante notar que entre 46 e 60 bar as respostas são função do tipo de raiz escolhida ao longo do processo iterativo. Porém, no caso em que se considerou raiz de líquido uma única raiz real foi obtida na condição de equilíbrio (isto é, utilizando-se as composições após convergência do algoritmo). No caso em que se admitiu raiz de vapor ao longo processo iterativo, três raízes reais distintas foram encontradas na condição de convergência. Essas raízes encontradas, estão ilustradas no segundo gráfico pelas linhas pontilhadas de cor preta, azul e laranja. Essa diferença observada entre os dois gráficos mostra que ao se optar por raiz de líquido, nas primeiras interações do algoritmo são esperadas três raízes reais e o algoritmo escolhe a menor raiz o que fornece novas composições de equilíbrio e uma nova determinação do fator de compressibilidade. Porém ao longo do processo iterativo a composição das fases se altera de tal forma que nas iterações seguintes apenas uma raiz real é observada. Essa dinâmica ocorre até se chegar na iteração de convergência e durante todo esse processo o algoritmo não precisa optar por uma determinada raiz, pois há apenas uma raiz real nesse estágio do algoritmo. Já no caso de se inicializar o algoritmo com raiz de vapor, nas primeiras interações o algoritmo precisa escolher uma dentre as três possíveis raízes reais existentes. A partir dessa iterações novas composições são calculadas, porém esses valores de composição são tais que ao longo do processo iterativo sempre será necessário optar por uma raiz de vapor dentre as três possíveis alternativas. Essa dinâmica ocorre até a convergência do algoritmo. Vale comentar que em todos os cálculos e avaliações deste trabalho foram admitidas raízes de líquido para a fase rica em CO<sub>2</sub>.

Uma investigação mais detalhada sobre a natureza das raízes, permite associar a ocorrência de mais de uma raiz real às condições de pressão e temperatura e a como esses valores estão relacionados aos parâmetros críticos do CO<sub>2</sub>. Em temperaturas acima da temperatura crítica do CO<sub>2</sub> (> 30,98°C), há uma transição contínua do fator de compressibilidade desde uma condição característica de vapor ( $Z \sim 1$ ) até uma condição característica de líquido ( $Z \ll 1$ ). Essa transição é caracterizada pela pressão em que o valor de  $Z$  é um mínimo. Nos casos em que essa transição é contínua apenas uma raiz real é esperada e o valor mínimo de  $Z$  ocorre em pressões superiores a pressão crítica do CO<sub>2</sub> (> 73,9). Quanto maior a temperatura do sistema maior será esta pressão de transição tornando, por outro lado, cada vez menos distinguível o valor extremo de  $Z$ . Isso justifica o fato de LUCAS *et al.* (2016) não terem observado a 60°C uma transição da fase vapor para a fase líquida L<sub>2</sub>. Apenas em

temperaturas menores foi possível distinguir a fase vapor da fase líquida rica em  $\text{CO}_2$ . Em temperaturas inferiores à temperatura crítica do  $\text{CO}_2$  é esperado uma transição descontínua de  $Z$  (típico em transições de fases subcríticas de fluidos puros). Nesse caso múltiplas raízes reais podem ser encontradas entre a curva de raiz de líquido e a curva de raiz vapor, porém apenas em um curto intervalo de pressão. Esse intervalo situa-se em uma região inferior à pressão crítica do  $\text{CO}_2$  e será tanto maior quanto menor for a temperatura do sistema.

### Predição da Massa Específica ( $V$ e $L_2$ )

O algoritmo de flash bifásico foi capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento de fases complexo existente em misturas de  $\text{CO}_2$  e hidrocarbonetos. A EOS PR conseguiu prever adequadamente as transições de fase  $V-L_1$ ,  $V-L_2$  e  $L_2-L_1$ . Porém é importante avaliar a qualidade de predição de outras propriedades dessas fases. A massa específica é, por exemplo, uma propriedade de fundamental relevância para a avaliação do processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$ . A diferença entre a massa específica da fase oleosa e da fase rica em  $\text{CO}_2$  é determinante para a viabilidade e eficiência do processo de separação. Como já comentado no Capítulo 2, a massa específica da fase rica em  $\text{CO}_2$  é elevada variando tipicamente de 200 a 800  $\text{kg/m}^3$ . Já a fase oleosa possui densidade de cerca 860  $\text{kg/m}^3$ . Os valores de massa específica preditos pelo modelo para a fase rica em  $\text{CO}_2$  foram confrontados com dados retirados do NIST para  $\text{CO}_2$  puro. Como a composição de  $V$  ou  $L_2$  é bem próxima de 100%, essa comparação permite avaliar a qualidade da predição, ao menos qualitativamente. A validação da massa específica calculada para a fase oleosa não foi realizada devido à falta de dados experimentais disponíveis.

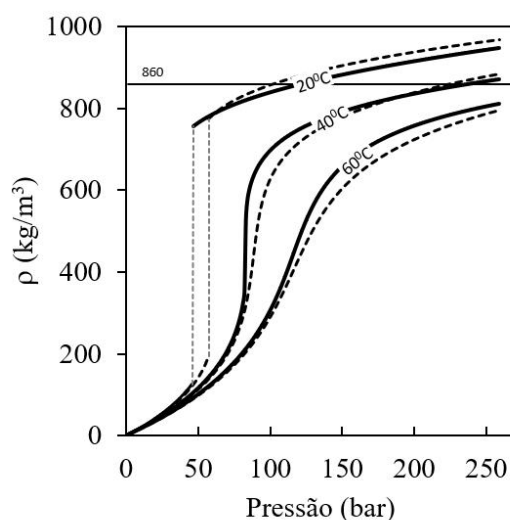


Figura 4.7: Massa específica da fase rica em  $\text{CO}_2$ . Predição PR (—) e  $\text{CO}_2$  puro NIST (---).



A Figura 4.7 apresenta a massa específica da fase rica em  $\text{CO}_2$ , calculada via PR, e do  $\text{CO}_2$  puro em função da pressão para três diferentes temperaturas,  $20^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ . Considerou-se que a EOS PR foi capaz de representar satisfatoriamente a massa específica da fase rica em  $\text{CO}_2$ . O teor de  $\text{CO}_2$  na fase rica em  $\text{CO}_2$  foi de cerca de 99% mol em pressões moderadas. Em pressões mais elevadas (dependente da temperatura) ocorre uma transição no diagrama de fases e o teor de  $\text{CO}_2$  em  $L_2$  reduz, atingindo valores de até 95% mol. Esse valor será tanto menor quanto menor a temperatura do sistema. Portanto, espera-se um maior desvio, entre a massa específica da fase rica em  $\text{CO}_2$  e do  $\text{CO}_2$  puro, para valores de temperatura mais baixos e a partir da pressão de transição de fases (caracterizada pelo ponto de inflexão nas curvas da Figura 4.7). De fato, os desvios observados concentraram-se nessa região de transição e a  $20^\circ\text{C}$ .

### Relevância BIPs

A representatividade dos resultados obtidos está diretamente atrelada à qualidade dos parâmetros de interação binária estimados. Ao desconsiderar esses parâmetros a qualidade da predição piora não sendo possível prever o surgimento da fase líquida rica em  $\text{CO}_2$  (Figura 4.8).

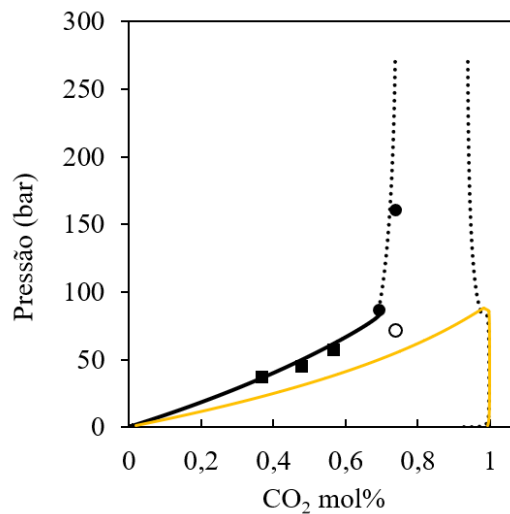


Figura 4.8: Diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  para o sistema óleo/ $\text{CO}_2$  a  $40^\circ\text{C}$ . Predição PR: Orvalho  $L_1L_2$  ou  $L_1V$  ( $\cdots$ ), bolha  $L_1V$  ( $-$ ) e  $k_{ij} = 0$  ( $-$ ). Experimental: Orvalho  $L_1L_2$  ( $\bullet$ ), bolha  $L_1L_2V$  ( $\circ$ ) e bolha  $L_1V$  ( $\blacksquare$ ).

### Diagramas P-T

Os diagramas pseudo-binários  $P-z_{\text{CO}_2}$  apresentados anteriormente foram obtidos através da execução do algoritmo de flash. A composição das fases em equilíbrio foi determinada percorrendo-se um intervalo de pressão compreendido entre 0 e 250 bar

a uma dada temperatura. Porém, é interessante conhecer também a região dentro do espaço  $P$ – $T$  em que é possível que a fase oleosa coexista com a fase rica em  $\text{CO}_2$ . O algoritmo de flash poderia ser empregado para construir esses diagramas de fases, bastando percorrer, além dos valores de pressão, um intervalo de temperatura. As condições limítrofes de  $P$  e  $T$  onde a fração molar de uma determinada fase tende a zero, corresponderia a uma fronteira no diagrama de equilíbrio de fases (ponto de bolha ou orvalho, por exemplo). Além de fornecer a fração molar das fases, o algoritmo de flash é capaz de fornecer a composição das fases em equilíbrio, o que demanda um esforço computacional desnecessário, já que para construção do diagrama de fases  $P$ – $T$  apenas a informação da fração molar de cada é necessária. O algoritmo de teste de estabilidade de Michelsen implementado no aplicativo *CO<sub>2</sub>Therm* é capaz de fornecer essa informação de um modo simples e com um menor custo computacional.

Esse algoritmo é capaz de prever se uma mistura em uma determinada condição de  $P$  e  $T$  é instável ou estável, isto é, se o sistema é formado por duas fases ou se ele se apresenta em uma única fase. Uma rotina foi desenvolvida para auxiliar na criação do diagrama de fases  $P$ – $T$  a partir do algoritmo de teste de estabilidade. Diversos valores de temperatura no intervalo 270 – 800 K foram percorridos, para cada valor de pressão entre 0 e 600 bar, e a estabilidade foi avaliada para cada par  $\{P, T\}$ . Esse processo foi realizado até que, ao se percorrer os valores de temperatura, a resposta do algoritmo mudasse, isto é, saísse de estável em  $T$  para instável em  $T + \delta T$  ou *vice-versa*. Nesse momento, um procedimento de convergência, similar ao método da bisseção, foi executado. O intervalo de varredura de temperatura  $\delta T$  foi reduzido até que uma tolerância de  $10^{-3}\text{K}$  fosse alcançada. Os valores de pressão e temperatura obtidos ao final da rotina correspondem às fronteiras de estabilidade/instabilidade e foram utilizadas para construir os diagramas  $P$ – $T$ . Os quatro diagramas gerados para composição global de  $\text{CO}_2$  de 30%, 50%, 70% e 85%, estão apresentados na Figura 4.9.

Para condições brandas de pressão e temperatura há predominância de duas fases em equilíbrio, uma oleosa e outra rica em  $\text{CO}_2$ . Para uma determinada temperatura, a elevação da pressão leva à condensação total gerando uma única fase. Da mesma forma, a elevação da temperatura para uma determinada pressão, conduz o sistema para uma única fase vapor. Esse comportamento de fases ocorre para frações molares de  $\text{CO}_2$  de até 50%. A característica do diagrama de fases muda sensivelmente quando o teor de  $\text{CO}_2$  na mistura é cada vez mais alto. Para teores de  $\text{CO}_2$  superiores a 70% mol, há o surgimento de uma região de imiscibilidade em baixas temperaturas ( $\sim 273\text{K}$ ). Nessa região a fase oleosa e fase rica em  $\text{CO}_2$  coexistem independentemente da pressão do sistema e é tanto maior quanto maior for o teor de  $\text{CO}_2$ . Para composição de 85% mol, por exemplo, a região de imiscibilidade

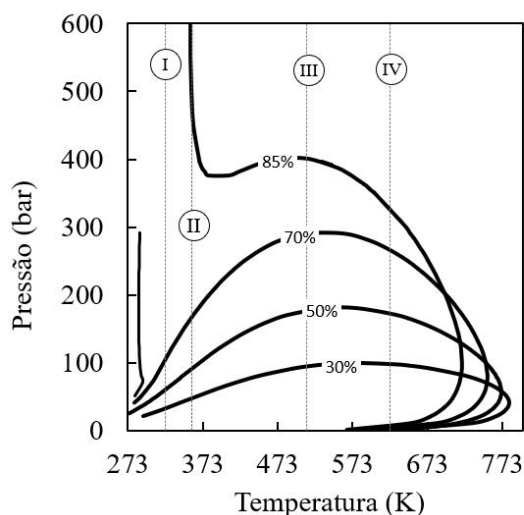


Figura 4.9: Diagramas P-T para o sistema óleo/CO<sub>2</sub> em função do teor global de CO<sub>2</sub> na mistura (30% a 85% mol).

ocorre no intervalo de 273 a 358 K e em pressões tão elevadas quanto 600 bar. Note que a existência de mais de uma fase em equilíbrio (ELV ou ELL) nas condições de reservatório ocorrerá apenas se o teor de CO<sub>2</sub> for alto o suficiente ou se a temperatura e pressão do fluido de reservatório forem baixas. Para um reservatório com 50% mol de CO<sub>2</sub> a 70°C e 150 bar, por exemplo, uma única fase homogênea é esperada o que inviabiliza a adoção de um processo de separação submarina.

As linhas destacadas pelos números I, II, III e IV na Figura 4.9, correspondem às isotermas a 323 K, 358 K, 512 K e 623 K e os seus respectivos diagramas P-z<sub>CO<sub>2</sub></sub> estão apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11.

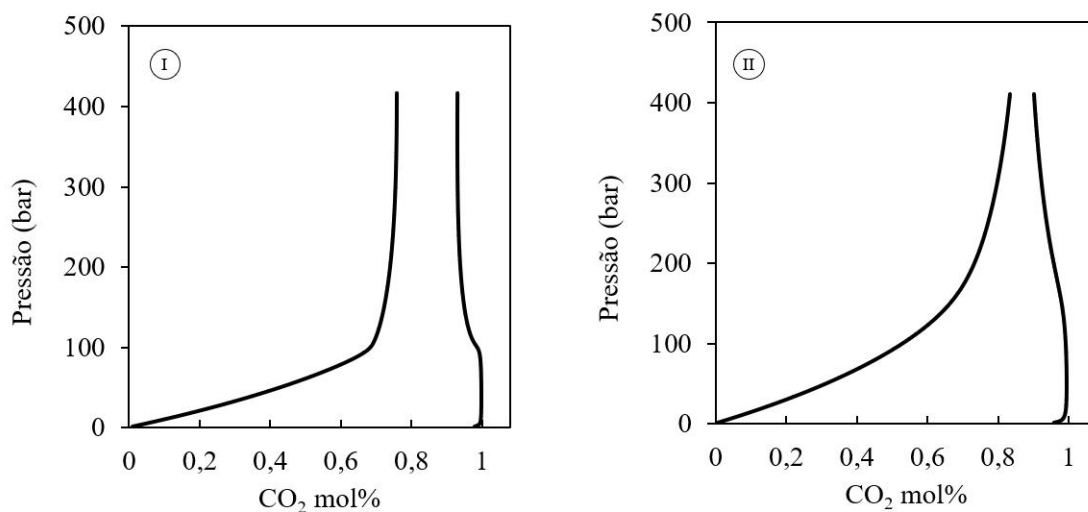


Figura 4.10: Diagramas P-z<sub>CO<sub>2</sub></sub> correspondentes às regiões I e II da Figura 4.9.

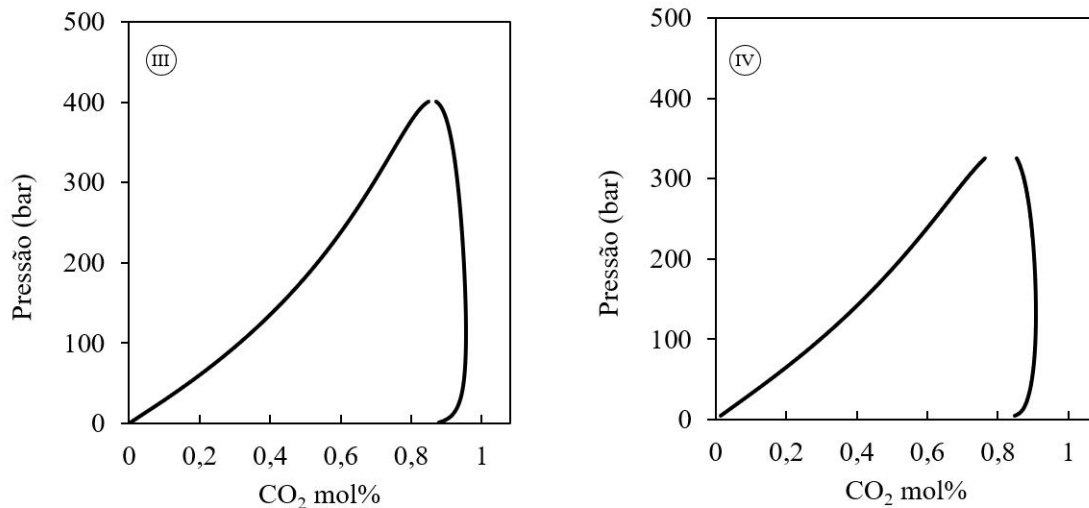


Figura 4.11: Diagramas  $P-z_{CO_2}$  correspondentes às regiões III e IV da Figura 4.9.

### Influência do $CH_4$

Até agora foram apresentados diagramas de fases para um óleo “morto”, não tendo sido avaliada a influência da fração leve no equilíbrio de fases. Como foi visto no Capítulo 2, o teor de leves na mistura pode alterar significativamente o equilíbrio de fases. Uma consequência imediata da presença de leves, por exemplo, é a elevação da pressão do ponto de bolha. Porém, buscou-se investigar um outro aspecto, a influência da fração leve na antecipação do surgimento do ponto crítico que separa a curva de equilíbrio ELV da curva ELL. Isso poderia fazer com que a fase líquida se desse em temperaturas mais elevadas e com baixo teor de  $CO_2$ .

Alguns diagramas  $P-T$  foram gerados a fim de avaliar a influência da presença do metano no equilíbrio de fases. Isto foi realizado mantendo-se o teor de  $CO_2$  constante e adicionando gradualmente  $CH_4$  em detrimento do óleo. A Figura 4.12 ilustra a influência do  $CH_4$  em uma mistura contendo 50% mol de  $CO_2$ .

A presença de leves eleva a pressão na qual ocorre o colapso das duas fases (ponto de bolha ou orvalho) aumentando a região bifásica no envelope de fases. Para misturas mais ricas em  $CO_2$  a presença do  $CH_4$  antecipa o surgimento da fase líquida rica em  $CO_2$  (Figura 4.13). Esse fato possui uma implicação imediata, campos de petróleo de elevada RGO possuem maior potencial para o emprego de um processo de separação submarina, pois mesmo apresentando teor de  $CO_2$  relativamente baixo é mais provável que uma fase rica  $CO_2$  coexista com a fase oleosa nessas condições.

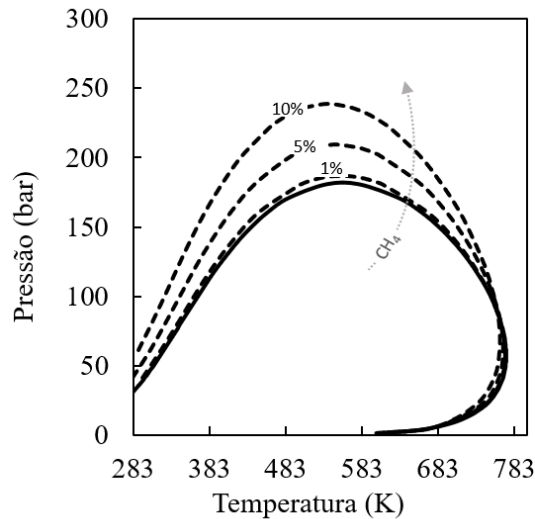


Figura 4.12: Influência do metano no envelope de fases P–T para composição molar de  $\text{CO}_2$  de 50%.

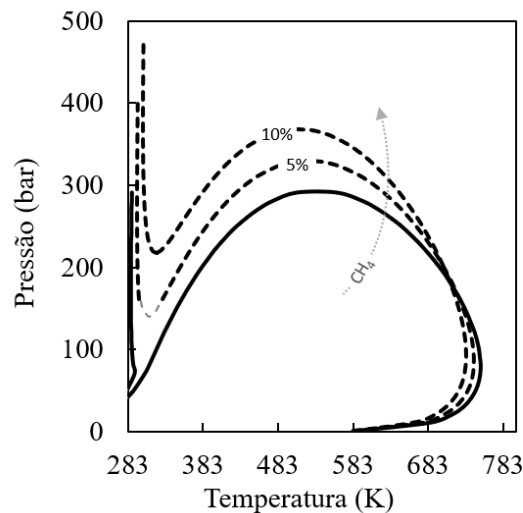


Figura 4.13: Influência do metano no envelope de fases P–T para composição molar de  $\text{CO}_2$  de 70%.

#### 4.1.2 ELLV e ELLL

O método de cálculo de flash trifásico implementado no *plug-in CO<sub>2</sub>Therm* também foi validado a partir de dados de equilíbrio publicados na literatura. O seu principal objetivo foi prever a formação de uma fase aquosa em equilíbrio com a fase oleosa  $L_1$  e com a fase rica em  $\text{CO}_2$ , V ou  $L_2$ . Considerou-se que apenas moléculas de  $\text{CO}_2$  podem estar dissolvidas na fase aquosa. Essa premissa é razoável já que a solubilidade de hidrocarbonetos na fase aquosa é pouco significativa.

O algoritmo implementado foi validado a partir dos resultados publicados por PANG e LI (2017). Os autores apresentaram resultados de predição de equilíbrio de fases em misturas contendo hidrocarbonetos, água e  $\text{CO}_2$  e tinham como objetivo comparar diversos algoritmos de flash trifásico. Para isso, utilizaram alguns

Tabela 4.2: Caracterização óleo NWE

Corte	Tc(K)	Pc(bar)	$\omega$	Mol%
CO <sub>2</sub>	304,20	73,76	0,225	0,77
C <sub>1</sub>	190,60	46,00	0,008	20,25
C <sub>2-3</sub>	343,64	45,05	0,130	11,80
C <sub>4-6</sub>	466,41	33,50	0,244	14,84
C <sub>7-14</sub>	603,07	24,24	0,600	28,63
C <sub>15-24</sub>	733,79	18,03	0,903	14,90
C <sub>25+</sub>	923,20	17,26	1,229	8,81

óleos previamente caracterizados, dentre eles o óleo NWE (Tabela 4.2). O sistema avaliado consistiu de uma mistura água/CO<sub>2</sub>/óleo na proporção molar de 2:1:1. Os parâmetros de interação utilizados por PANG e LI (2017) estão reproduzidos na Tabela 4.3. Assim como na predição do equilíbrio bifásico, a interação entre as moléculas de hidrocarbonetos foi desprezada.

Tabela 4.3: BIPs para o sistema água/CO<sub>2</sub>/óleo NWE

Corte	$k_{H_2O,j}$	$k_{CO_2,j}$
H <sub>2</sub> O	0	0,1896
CO <sub>2</sub>	0,1896	0
C <sub>1</sub>	0,4850	0,1200
C <sub>2-3</sub>	0,5000	0,1200
C <sub>4-6</sub>	0,5000	0,1200
C <sub>7-14</sub>	0,5000	0,0900
C <sub>15-24</sub>	0,5000	0,0900
C <sub>25+</sub>	0,5000	0,0900

O algoritmo de cálculo de flash trifásico foi empregado para construir um envelope de fases trifásico no diagrama P–T. Na Seção 4.1.1 o algoritmo de flash bifásico foi validado a partir de diagramas P–z<sub>CO<sub>2</sub></sub> e os diagramas P–T foram determinados a partir do teste de estabilidade de Michelsen. O diagrama P–T trifásico também pode ser gerado a partir de testes sucessivos de estabilidade. Porém, optou-se pelo algoritmo Flash-3P para gerar esse diagrama. Uma rotina similar àquela apresentada na Seção 4.1.1 foi desenvolvida para criação do diagrama. O flash trifásico foi avaliado para diversos pontos do espaço P–T. Para um determinado valor de pressão no intervalo de 1 a 55 bar, percorreram-se diversos valores de temperatura

entre 220 e 650 K. Os resultados do flash foram divididos em duas categorias, aquela em que a fração molar  $\beta_\pi$  de todas as  $\pi$  fases do sistema se encontra no intervalo  $0 \leq \beta_\pi \leq 1$  o que corresponde a um ELLV ou ELLL, esse resultado foi chamado de  $P_3$ . A segunda categoria  $P_{1,2}$  corresponde àquela em que para um determinado par P–T pelos menos um valor de  $\beta_\pi$  está fora do intervalo  $0 \leq \beta_\pi \leq 1$ , o que corresponde a um ELL ou ELV ou até mesmo uma região monofásica. Os valores de pressão e temperatura foram percorridos até que houvesse mudança do tipo de resposta do algoritmo, isto é, de  $P_3$  em  $T$  para  $P_{1,2}$  em  $T + \delta T$  e *vice-versa*. Nesse momento, um procedimento de convergência, similar ao método da bisseção, foi executado. O intervalo de varredura de temperatura  $\delta T$  foi reduzido até que uma tolerância de  $10^{-3}$ K fosse alcançada. Os valores de pressão e temperatura obtidos ao final da rotina corresponderam às fronteiras do envelope trifásico.

A Figura 4.14 apresenta a comparação entre os resultados obtidos por PANG e LI (2017) e aqueles preditos através do algoritmo de Flash-3P. Trata-se de um diagrama P–T no qual se espera a coexistência de três fases em equilíbrio (aquosa, oleosa e a fase rica em  $\text{CO}_2$ ). O envelope de fases trifásico obtido foi aderente aos resultados previamente publicados.

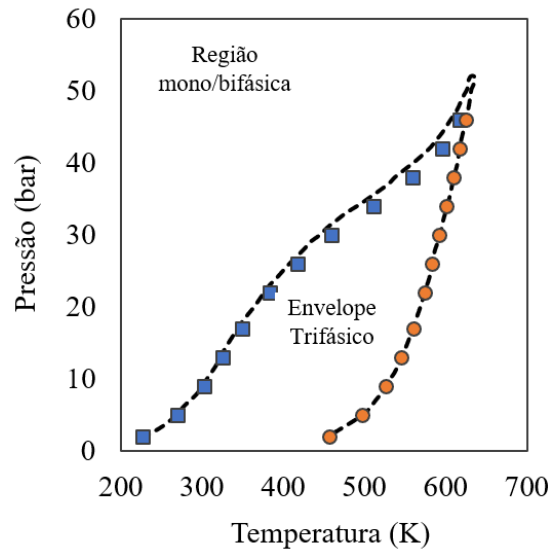


Figura 4.14: Diagrama P–T trifásico para o sistema água/ $\text{CO}_2$ /óleo NWE na proporção molar 2:1:1. Este trabalho: (■) e (●). PANG e LI (2017): (—)

A validação do algoritmo de flash trifásico é importante porém é necessário verificar a capacidade do modelo de prever ELLV ou ELLL para o sistema de referência desta dissertação, ver Seção 3.3. Por isso, dois envelopes trifásicos foram gerados para as misturas,  $M_2$  e  $M_3$ , contendo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e o óleo morto (Tabela 4.1). A composição de cada uma dessas misturas está apresentada na Tabela 4.4. A mistura  $M_1$  corresponde àquela utilizada para gerar o envelope bifásico com 70% mol de  $\text{CO}_2$  na Figura 4.9. As misturas  $M_1$  e  $M_2$  são perfeitamente comparáveis, já que possuem

o mesmo teor de CO<sub>2</sub>. Isto permite avaliar, isoladamente, o efeito no diagrama de fases ao se adicionar água na composição da mistura.

Tabela 4.4: Misturas do sistema de referência

Componente	mol/mol		
	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O	0,000	0,010	0,010
CO <sub>2</sub>	0,700	0,700	0,750
CH <sub>4</sub>	0,000	0,000	0,000
F <sub>1</sub>	0,085	0,082	0,068
F <sub>2</sub>	0,069	0,067	0,055
F <sub>3</sub>	0,081	0,079	0,065
F <sub>4</sub>	0,065	0,062	0,052

Os parâmetros de interação binária utilizados para o cálculo de flash trifásico foram os mesmos já apresentados na Tabela 3.5. Novamente os BIPs entre as moléculas de hidrocarbonetos foram desprezados. Vale comentar que os parâmetros de interação  $k_{H_2O,j}$  presentes na Tabela 3.5, apesar de terem sido estimados com auxílio do simulador *ChemCad*, apresentaram valores razoáveis e bem próximos daqueles adotados por PANG e LI (2017) e apresentados na Tabela 4.3.

A Figura 4.15 sobrepõe o envelope trifásico obtido para  $M_2$  com o envelope bifásico de  $M_1$ . O envelope de fases trifásico é praticamente coincidente com o envelope bifásico no ramo superior. Uma consequência imediata é a persistência da região de imiscibilidade a baixas temperaturas ( $< 15^\circ\text{C}$ ). Porém, agora além da fase oleosa e da fase rica em CO<sub>2</sub> a fase aquosa está presente. Essa conclusão, embora advinda apenas de predição, é especialmente importante na avaliação de formação de hidrato em correntes ricas em CO<sub>2</sub>. Acredita-se que a formação de hidrato ocorra apenas quando há presença de água livre no sistema. O envelope trifásico se torna portanto, uma ferramenta útil para identificar a região de risco de formação de hidrato. Na região de temperaturas mais elevadas o aumento da pressão favorece a formação de uma única fase, porém em correntes mais frias a fase aquosa permanece em equilíbrio independentemente da pressão e o risco de formação de hidrato é consideravelmente maior. A região de imiscibilidade observada entre a fase oleosa e a fase rica em CO<sub>2</sub> se estende para a fase aquosa em sistemas contendo água em sua composição. Para temperaturas acima de  $15^\circ\text{C}$  (297 K) a elevação da pressão promove a solubilização do CO<sub>2</sub> na fase oleosa e aumenta marginalmente a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase aquosa até uma pressão limítrofe no qual a fase rica em CO<sub>2</sub> deixa de existir permanecendo apenas as fases oleosa e aquosa em equilíbrio. No ramo inferior do envelope trifásico o aumento da temperatura aumenta a fração



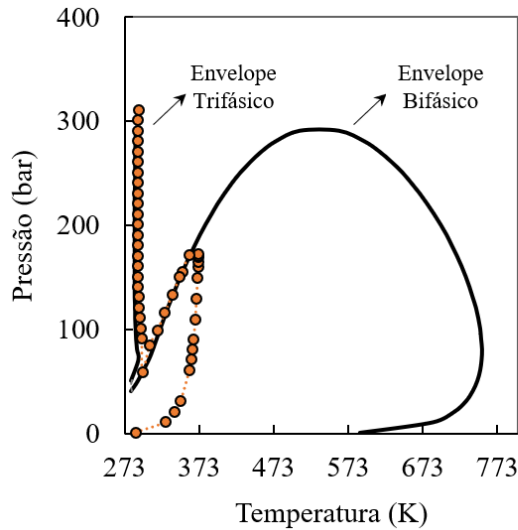


Figura 4.15: Diagramas P–T para o sistema água/CO<sub>2</sub>/óleo de referência. Predição do envelope bifásico para M<sub>1</sub> (–) e envelope trifásico para M<sub>2</sub> (●).

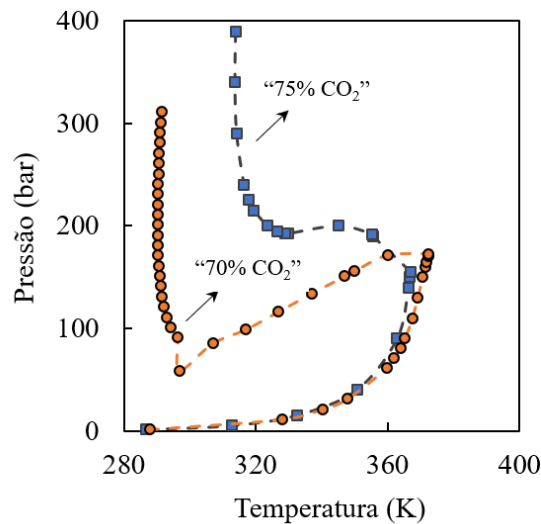


Figura 4.16: Diagrama P–T trifásico para o sistema água/CO<sub>2</sub>/óleo de referência. Predição envelope trifásico para M<sub>2</sub> (●) e para M<sub>3</sub> (■)

molar da água na fase rica em CO<sub>2</sub> até uma temperatura limítrofe na qual a fase aquosa deixa de existir e toda água encontra-se na fase rica em CO<sub>2</sub>. Para teores de CO<sub>2</sub> diferente de 70% o comportamento do envelope trifásico é semelhante. O ramo superior é coincidente ao envelope bifásico sendo deslocado para cima para fração molar de CO<sub>2</sub> superior a 70%. O ramo inferior permanece praticamente inalterado e portanto independente do teor de CO<sub>2</sub>. A Figura 4.16 apresenta a comparação entre o envelope trifásico para M<sub>2</sub> e M<sub>3</sub>.

## 4.2 Dimensionamento e Simulação Estacionária

Os processos de separação submarina propostos bem como os resultados das simulações em regime estacionário estão apresentados no *Process Flow Diagram* (PFD) das Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente. Os dois PFDs se diferenciam apenas pela integração energética presente no segundo fluxograma. Como mencionado na Seção 3.2 o conceito adotado para o processo buscou garantir flexibilidade operacional através da utilização de uma etapa de condicionamento da corrente de alimentação. Essa etapa conta com a presença de uma válvula de despressurização e trocadores de calor que permitem o ajuste do ponto de equilíbrio a montante do vaso de separação. O vaso vertical garante tempo de residência adequado para que ocorra a separação das fases. A corrente contendo as fase aquosa e a fase oleosa deixa o vaso pelo fundo, seguindo para a plataforma. Uma válvula de controle foi considerada na corrente de fundo. A corrente rica em CO<sub>2</sub>, que sai pelo topo do vaso, é enviada para um resfriador aumentando a densidade na sucção da bomba de injeção. Uma válvula de controle foi proposta a jusante da bomba de injeção. No fluxograma sem integração energética (IE) a corrente rica em CO<sub>2</sub> é enviada para o reservatório, enquanto no processo com IE essa corrente é utilizada para pré-aquecer a corrente de alimentação.

Antes da avaliação e descrição dos resultados da simulação propriamente ditos, uma etapa inicial de dimensionamento foi realizada. Essa etapa permitiu determinar a dimensão dos equipamentos do processo. Para isso, o sistema de equações não lineares, que representa o modelo do processo em regime estacionário, foi resolvido para o conjunto de critérios e restrições de projeto considerados e discutidos a seguir.

### Dimensionamento

O processo foi concebido para processar 0,28 m<sup>3</sup>/s (150 × 10<sup>3</sup> bpd) de um fluido de reservatório a 150 bar e 40 °C, contendo 75% mol de CO<sub>2</sub> (Tabela 3.4). Nessas condições se espera a existência de três fases líquidas em equilíbrio. A composição global do fluido bem como a composição de cada uma das fases, obtidas através do algoritmo de flash trifásico, estão apresentadas na Figura 4.5. Os símbolos x, y e w foram utilizadas para representar a fase oleosa, a fase rica em CO<sub>2</sub> e a fase aquosa, respectivamente. A quantidade x<sub>i</sub> representa a fração molar do componente *i* na fase oleosa assim como y<sub>i</sub> e w<sub>i</sub> representam a fração molar do componente *i* na fase rica em CO<sub>2</sub> e na fase aquosa, respectivamente. Considerando os hidrocarbonetos presentes na mistura, o teor relativo de CH<sub>4</sub> é de 20% mol, tratando-se portanto de um óleo de elevada RGO e rico em metano. A proporção molar da mistura CO<sub>2</sub>/óleo/água foi de 3 : 0,96 : 0,04. O óleo é constituído pelas frações F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>, F<sub>4</sub> e pelo metano.

Tabela 4.5: Composição do fluido de reservatório

Espécie	mol/mol			
	Global	$x_i$	$y_i$	$w_i$
H <sub>2</sub> O	0,0100	0,0013	0,0030	0,9997
CO <sub>2</sub>	0,7500	0,6794	0,8967	0,0003
CH <sub>4</sub>	0,0480	0,0473	0,0505	0,0000
F <sub>1</sub>	0,0543	0,0706	0,0255	0,0000
F <sub>2</sub>	0,0443	0,0612	0,0146	0,0000
F <sub>3</sub>	0,0520	0,0765	0,0085	0,0000
F <sub>4</sub>	0,0413	0,0634	0,0012	0,0000

A fase oleosa corresponde a 65% mol com um teor de CO<sub>2</sub> de 68% mol. A fase rica em CO<sub>2</sub> corresponde a 34% mol com quase 90% de CO<sub>2</sub> na sua composição. A fase aquosa também está presente mas apresenta pouca influência no comportamento das demais fases uma vez que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na fase aquosa é 0,03% e para os hidrocarbonetos esse valor é ainda menor. A fração molar das fases existentes no reservatório estão apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Proporção das fases na condição de reservatório

Fase	Símbolo	Fração Molar (mol/mol)
Oleosa	$\beta_x$	0,65
Rica em CO <sub>2</sub>	$\beta_y$	0,34
Aquosa	$\beta_w$	0,01

Note que uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> ainda permanece na fase oleosa. Esta quantidade de dióxido de carbono pode ser enviada para a fase rica em CO<sub>2</sub> através da elevação da temperatura e da redução da pressão. O processo foi projetado para alcançar uma fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub> ( $\beta_y$ ) de 50% na entrada do vaso separador. Para se alcançar esse critério as condições operacionais no interior do vaso devem ser de 57,1°C e 100 bar. Este e os demais objetivos de projeto considerados no dimensionamento dos equipamentos estão resumidos na seguinte lista:

- Vazão volumétrica de 0,28 m<sup>3</sup>/s (150 × 10<sup>3</sup> bpd) a jusante da válvula de despressurização;

- Pressão de operação de 100 bar no vaso de separação;
- Fração molar de 50% da fase rica em CO<sub>2</sub> na alimentação do vaso de separação (Equivalente a temperatura de 57,1°C no vaso separador);
- $\Delta T_{\text{crit}}=5^\circ\text{C}$  no aquecedor de integração energética;
- Arranjo contra-corrente no aquecedor de integração energética;
- Massa específica de 600 kg/m<sup>3</sup> na alimentação da bomba de injeção (Equivalente a temperatura de 30,5°C na sucção da bomba);
- Nível de líquido (óleo+água) de 50% no vaso separador;
- Pressão de 300 bar na descarga da bomba de injeção;
- Abertura nominal de 50% em todas as válvulas;
- Pressão no contorno do processo: 90 bar a jusante da válvula de fundo e 290 bar a jusante da válvula de topo.

A dimensão de cada equipamento foi calculada de modo a se garantir esses objetivos de projeto. As constantes das válvulas foram dimensionadas para garantir a vazão nominal das correntes. A carga térmica do aquecedor e do resfriador foram dimensionadas para garantir uma fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub> de 50% na alimentação do vaso separador e uma densidade de 600 kg/m<sup>3</sup> na sucção da bomba de injeção, respectivamente. A potência foi calculada para se atingir um diferencial de pressão de 200 bar ao longo da bomba de injeção. As dimensões obtidas para os equipamentos do processo estão resumidas na Tabela 4.7.

Uma grande quantidade de energia foi necessária para aquecer a corrente de alimentação do vaso separador, 8,5 MW. A integração energética foi capaz de reduzir em 18% essa demanda energética. A potência da bomba de injeção também foi elevada representando cerca de 17,5% (1,8 MW) do consumo energético do processo. A influência do tempo de residência na eficiência de separação não foi abordada, presumindo-se condição de equilíbrio. A dimensão do vaso separador foi escolhida em consonância com os valores típicos da indústria *offshore*. O tempo de residência para o vaso separador foi de 2 min, enquanto que para os trocadores de calor foi de 0,25 min.

O consumo energético total do processo, 10,3 MW (soma da carga térmica do aquecedor e da potência da bomba), foi expressivo o que pode eventualmente comprometer a viabilidade econômica do projeto. Essa demanda torna-se ainda mais crítica em um processo de separação situado a mais de 2000 m de profundidade da superfície marinha. Buscar alternativas e integrações no processo que possam

Tabela 4.7: Dimensão e dados de projeto dos equipamentos.

Equipamento	Símbolo	Valor	Unidade
Diâmetro do Vaso Separador	$D_{sep}$	3	m
Altura do Vaso Separador	$L_{sep}$	5	m
Válvula de despressurização	$K_v$	98	-
Válvula de fundo	$K_{v,F}$	62	-
Válvula de topo	$K_{v,T}$	160	-
Aquecedor IE	$UA$	0,156	MW.K <sup>-1</sup>
	$Q_{aqu,IE}$	1,5	MW.K
Aquecedor	$Q_{aqu}$	8,5 <sup>1</sup>	MW
Resfriador	$Q_{resf}$	-5,5	MW
Bomba	$H_b$	3001	m
	Potência	1,8	MW

<sup>1</sup> Para o processo com integração energética  $Q_{aqu}=7$  MW.

contribuir para redução dos custos operacionais e minimizar o investimento pode ser essencial para garantir a superioridade econômica do projeto frente à tecnologia convencional. A solução de integração energética vai ao encontro da racionalidade do consumo de energia buscando maximizar a eficiência energética. Foi considerada a possibilidade de integração energética através do aproveitamento da energia contida na corrente rica em CO<sub>2</sub> na descarga da bomba de injeção para pré-aquecimento da linha de alimentação do vaso separador. Devido ao elevado diferencial de pressão necessário para reinjeção do CO<sub>2</sub> há conseqüentemente uma elevação da temperatura na corrente de descarga, permitindo aproveitá-la em um processo de integração energética. A fase rica em CO<sub>2</sub> tem sua temperatura elevada de cerca de 30 °C, na sucção da bomba, para 60 °C na descarga. Foi realizada uma análise prévia com intuito de avaliar e definir a configuração mais adequada para o trocador de integração energética. A análise foi realizada para os arranjos paralelo e contra-corrente considerando-se três valores para a temperatura mínima ( $\Delta T_{crit}$ ) entre as corrente fria e a corrente quente, 1 °C, 3 °C, 5 °C e 10 °C. Em cada um desses cenários a carga térmica foi dimensionada. A Figura 4.17 ilustra a carga térmica possível em cada configuração. Observou-se que quanto maior o  $\Delta T_{crit}$ , maior a semelhança entre os dois arranjos quanto à eficiência energética. Porém, foi identificada uma superioridade na configuração contra-corrente para valores baixos de  $\Delta T_{crit}$  e por isso esse arranjo foi escolhido. Como heurística, foi proposto um  $\Delta T_{crit}$  de 5 °C resultando em uma economia de 14,3% na demanda energética do processo como um todo. Foi observado uma redução acentuada na temperatura do fluido quente

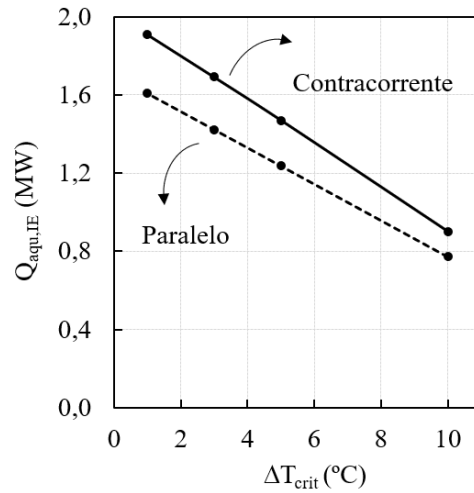


Figura 4.17: Carga Térmica *versus* Configuração do trocador de calor IE.

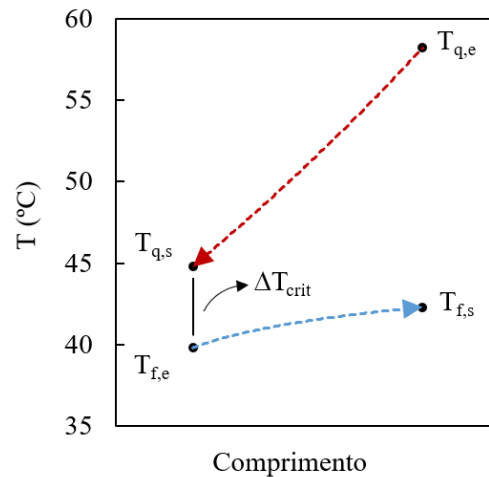


Figura 4.18: Perfil de temperatura do trocador de calor IE em contra-corrente e com  $\Delta T_{crit} = 5^\circ C$ .

(Figura 4.18). Esse fato foi associado à menor vazão aliada à menor capacidade calorífica da corrente rica em  $CO_2$ .

### Simulação Estacionária

Os resultados das simulações demonstraram que o processo de separação submarina de  $CO_2$  (PSS  $CO_2$ ) é viável tecnicamente e pode ser empregado para o desenvolvimento da produção em campos contendo elevado teor de  $CO_2$ . O processo foi capaz de reduzir consideravelmente a quantidade de  $CO_2$  que vai para a superfície. Como pode ser visto na Tabela 4.8, não empregar o PSS implica em enviar 7731,6 kmol/h de  $CO_2$  para a planta de processamento gás na superfície. Esse valor corresponde a 75% da vazão molar na corrente de alimentação que é de 10308,8 kmol/h. Quando apenas o equilíbrio de fases na condição de reservatório é levado em consideração e o  $CO_2$  é removido no leito marinho, o fluxo de  $CO_2$

Tabela 4.8: Benefícios do PSS CO<sub>2</sub>

Processo	Vazão de CO <sub>2</sub> (kmol.h <sup>-1</sup> )	Redução
Sem PSS	7731,6	-
PSS	4556,5	41%
PSS + Condicionamento	2929,8	62%

cai para 4556,5 kmol/h, o que significa uma redução de 41%. Se uma etapa de condicionamento da corrente de alimentação for realizada, manipulando-se T e P, o fluxo de CO<sub>2</sub> enviado para a superfície passa a ser de apenas 2929,8 kmol/h, o que corresponde a uma redução de 62%. Como o envio de uma grande quantidade de CO<sub>2</sub> para superfície é evitado, plantas de processamento de gás de menor dimensão e complexidade são necessárias. Além disso, os riscos associados à garantia de escoamento, como a redução de temperatura devido ao efeito JT, são mitigados. Essas características possuem o potencial de aumentar a atratividade econômica dos projetos, reduzindo o investimento e os custos operacionais.

Os PFDs contidos nas Figuras 4.19 e 4.20 representam os resultados da simulação do processo em regime estacionário. A seguir é realizada uma descrição dos resultados obtidos para o processo com IE apenas. O entendimento do processo sem IE é imediato, uma vez que se trata de um caso particular do processo com IE.

O fluido contido no reservatório com uma fração molar global de CO<sub>2</sub> de 75%, a 40°C e 150 bar, escoam com uma vazão de 0,28 m<sup>3</sup>/s (150 × 10<sup>3</sup> bpd) passando por uma válvula que gera um  $\Delta P$  de 50 bar com a finalidade de reduzir o teor de CO<sub>2</sub> na fase oleosa e aumentar a fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub>. Antes de entrar no separador, o fluido de reservatório é aquecido minimizando a quantidade de CO<sub>2</sub> presente na fase oleosa. A etapa de condicionamento foi capaz de aumentar a fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub> de 36% nas condições de reservatório para 50% na alimentação do vaso separador. Por outro lado, a quantidade de CO<sub>2</sub> na fase oleosa foi reduzida em 36%. Isso ocorre porque, apesar da pequena redução da fração molar de CO<sub>2</sub> (de 68% para 58%), a fração molar da fase oleosa passa de 65% para 49% mol. A elevada concentração de CO<sub>2</sub> que ainda permanece na fase oleosa, leva à conclusão de que o benefício de se empregar o PSS não consiste em enviar à superfície um óleo como baixo teor de CO<sub>2</sub>, mas sim em evitar que uma grande volume de CO<sub>2</sub> seja processado na planta de gás. O condicionamento ainda reduz a perda de hidrocarbonetos leves para fase a rica em CO<sub>2</sub> e aumenta a eficiência de separação uma vez que proporciona uma maior diferença de densidade entre as fases.

A redução de temperatura, devido ao escoamento isentálpico através da válvula,

foi insignificante. Esse comportamento é esperado uma vez que o efeito JT é mais pronunciado em condições de baixa pressão e alta temperatura. Para o CO<sub>2</sub>, quanto maior a temperatura mais rapidamente  $\mu_{JT}$  cresce, durante um processo de descompressão. Apesar de crescer mais lentamente, o CO<sub>2</sub> a baixas temperaturas apresenta um maior  $\mu_{JT}$  ao final da descompressão, ver Figura 1.7. A princípio nenhuma ação deve ser tomada em relação à perda de temperatura no processo proposto. A condição simulada (40°C e 150 bar) pode ser considerada uma condição limítrofe muito particular. Isto significa que se a condição do reservatório fosse um pouco diferente, por exemplo, 60°C e 100 bar, os efeitos de resfriamento seriam mais relevantes, aumentando os riscos relacionados à garantia de escoamento como a possibilidade de formação de hidrato e deposição de parafina. Nesses casos recomenda-se inverter a posição da válvula e do aquecedor na etapa de condicionamento.

Após a descompressão a corrente de alimentação passa por dois trocadores de calor. O primeiro deles utiliza a corrente de descarga da bomba de injeção como fluido quente, elevando assim a eficiência energética do processo. Entretanto, a vazão reduzida (metade da vazão molar da corrente de alimentação) e o baixo calor específico ( $c_p$ ) da corrente rica em CO<sub>2</sub> fazem com que sua temperatura decresça rapidamente limitando o potencial de aquecimento da corrente de alimentação. Mesmo assim, a integração energética foi capaz de reduzir a demanda energética em 1,5 MW. O calor específico do CO<sub>2</sub> decresce com o aumento da pressão (LEMMON *et al.*, 2018).

Isso limita o emprego da corrente rica em CO<sub>2</sub> na descarga da bomba como fluido quente. Um alternativa poderia ser o emprego de um conceito de bombas multiestágio no qual as correntes intermediárias, com menor nível de pressão, seriam utilizadas em uma rede de integração energética. Além de aumentar a eficiência da integração energética, esse arranjo, pode melhorar a eficiência da bomba uma vez que a corrente rica em CO<sub>2</sub> seria resfriada antes de cada estágio de bombeamento elevando sua densidade. Para se alcançar uma fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub> de 50% na entrada do vaso separador uma expressiva quantidade de energia é necessária (7MW), o que é realizado pelo emprego de um outro trocador de calor.

Finalmente as fases do fluido de reservatório estão prontas para serem separadas. A fração molar de CO<sub>2</sub> na fase oleosa foi reduzida de 68% para 58%, enquanto a fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub> passou de 34% para 50%. As fases foram separadas em um vaso vertical com entrada tangencial a fim de aumentar a eficiência de separação. As fases oleosa e aquosa deixam o vaso pelo fundo e seguem naturalmente para superfície após passar por uma válvula de controle. A fase rica em CO<sub>2</sub> contendo 92% de CO<sub>2</sub> flui pelo topo do vaso com baixa densidade (274,5 kg/m<sup>3</sup>) e encontra um resfriador para garantir que a densidade seja elevada o suficiente na sucção da bomba de injeção. A bomba requer uma potência de 1,8 MW para elevar a pressão de 100 bar para 300 bar.



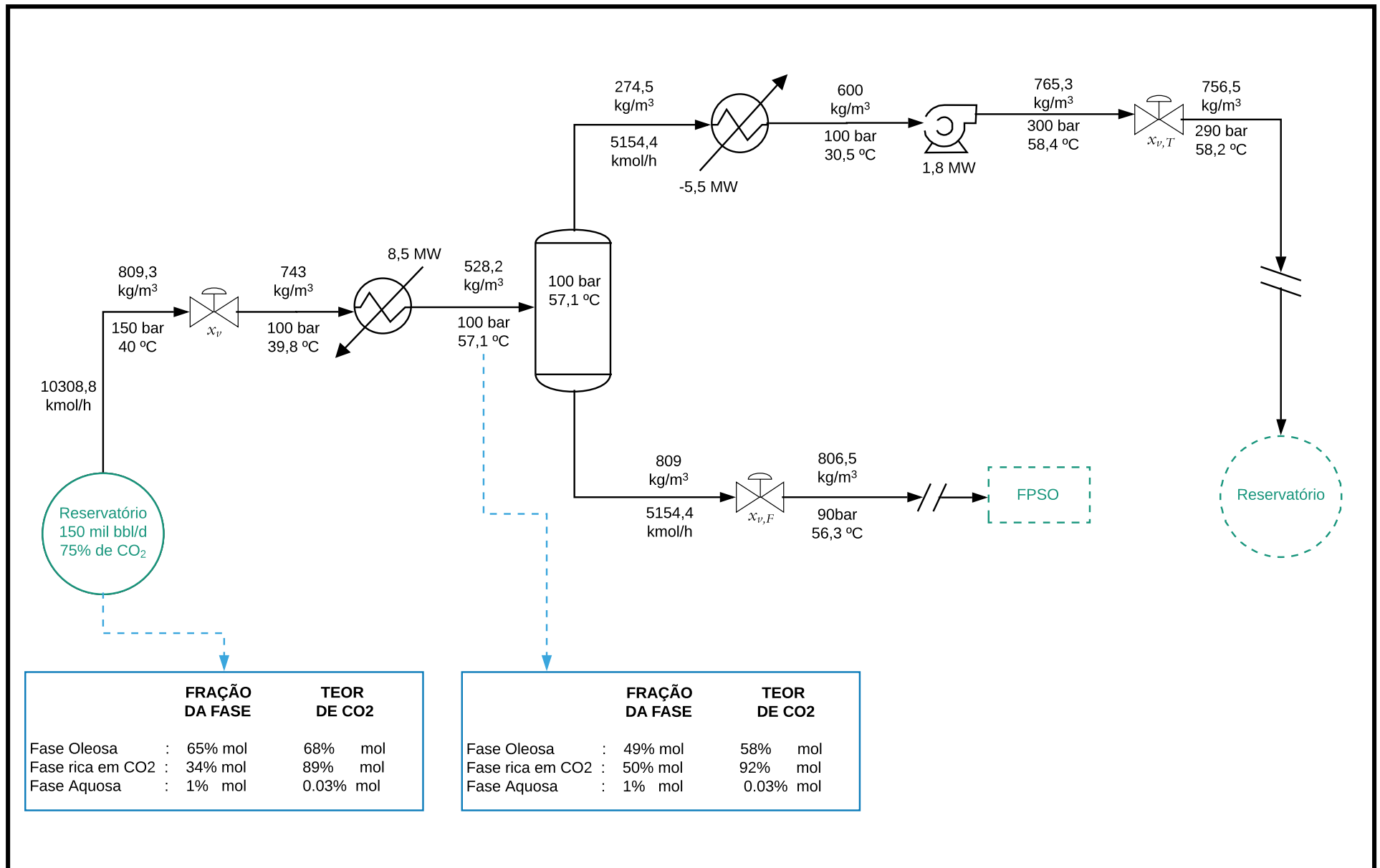


Figura 4.19: PFD - Processo de Separação Submarina de CO<sub>2</sub>.

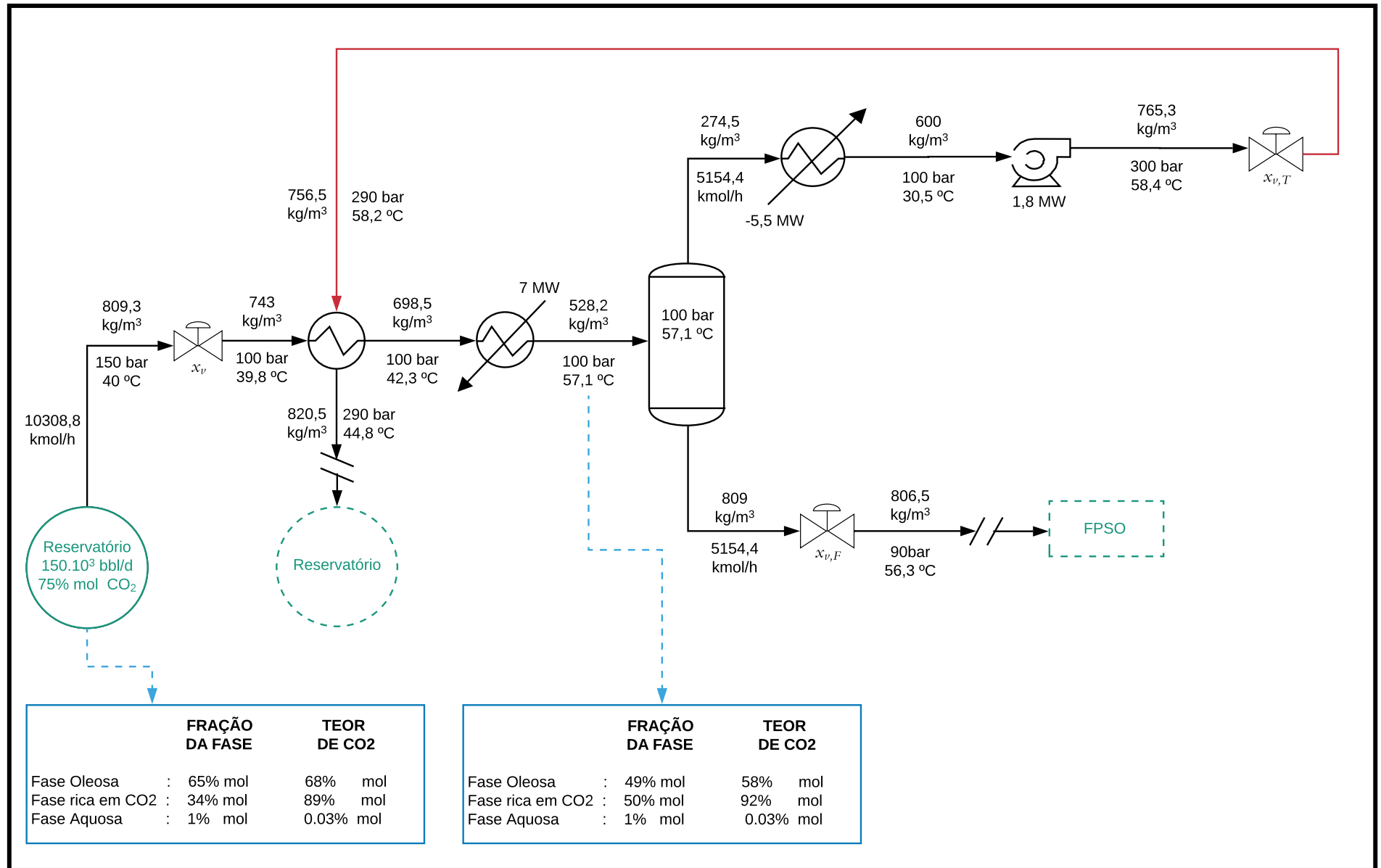


Figura 4.20: PFD - Processo de Separação Submarina de CO<sub>2</sub> com Integração Energética.

### 4.3 Simulação Dinâmica: Malha Aberta

Os processos concebidos foram avaliados quanto a sua dinâmica em cenários de distúrbio. As simulações dinâmicas foram realizadas no EMSO pela solução do modelo algébrico-diferencial proposto. Os cenários contemplam distúrbios tanto nas variáveis de perturbação como nas variáveis manipuladas. As variáveis de perturbação representam um subconjunto das variáveis de entrada do processo que não são manipuladas. Geralmente não são observadas pelo sistema de controle e impactam diretamente o desempenho do processo, como por exemplo: a mudança na composição do reservatório, a oscilação da pressão e temperatura a montante do processo ou até mesmo uma despressurização da planta de processamento na superfície, ocasionando uma redução na contrapressão do processo submarino. As variáveis manipuladas contemplam o conjunto de variáveis de processo que são utilizadas pelo sistema de controle para estabilizar o processo frente às perturbações. Essas variáveis garantem grau de liberdade para atuação no processo servindo para controlar, otimizar e interferir diretamente no processo. No processo submarino proposto essa intervenção pode ser realizada através das válvulas de controle e da carga térmica dos trocadores de calor. A Tabela 4.9 resume as possíveis variáveis de perturbação e manipuladas do processo.

Tabela 4.9: Variáveis de Perturbação e Manipuladas.

Perturbação	Símbolo	Manipuladas	Símbolo
Pressão do Reservatório	$P_{res}$	Abertura da Válvula de Topo do Separador	$x_{v,T}$
Temperatura do Reservatório	$T_{res}$	Abertura da Válvula de Fundo do Separador	$x_{v,F}$
Composição do Reservatório	$\tilde{z}_{res}$	Abertura da Válvula de despressurização	$x_v$
Pressão no LB <sup>1</sup> da linha de Fundo	$P_{LB,F}$	Carga Térmica do Aquecedor	$Q_{aqu}$
Pressão no LB <sup>1</sup> da linha de Topo	$P_{LB,T}$	Carga Térmica do Resfriador	$Q_{resf}$

<sup>1</sup> Limite de Bateria

Os resultados obtidos nos cenários de distúrbio nas variáveis de perturbação servirão para avaliar o comportamento das variáveis de saída do processo e constituem uma referência para avaliação do desempenho das estratégias de controle implementadas. Os resultados dos cenários com distúrbio nas variáveis manipuladas elucidam a interação entre as variáveis de estado do processo e as variáveis manipuladas e portanto auxiliam na proposição de estratégias de controle que garantam desempenho

e estabilidade ao processo. Os resultados ainda podem ser utilizados para identificação de modelos linearizados da planta para posterior emprego no processo de sintonia dos controladores e na implementação do controle avançado baseado em modelo (MPC). As variáveis de estado do processo correspondem às propriedades das correntes de processo como vazão, temperatura, pressão, densidade, composição, etc. As principais variáveis de estado avaliadas nas simulações estão resumidas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Variáveis de estado.

Variável	Símbolo
Vazão Volumétrica na saída da válvula de despressurização	<i>Alimentação</i>
Pressão no vaso separador	$P_{sep}$
Temperatura no vaso separador	$T_{sep}$
Nível no vaso separador	$V_{sep}/V_{Total}$ <sup>1</sup>
Temperatura na saída do resfriador	$T_{resf}$
Temperatura na saída do aquecedor	$T_{aqu}$

<sup>1</sup> Razão entre o volume atual e o volume total.

### Manipuladas: Abertura das Válvulas

A Figura 4.21 apresenta a resposta dinâmica das variáveis de interesse do processo quando sujeito a uma perturbação degrau realizada de forma independente na abertura de cada uma das válvulas, desde sua posição nominal de 50% até uma posição de 60%. A linha contínua representa a resposta do processo sem integração energética enquanto que a linha pontilhada representa a dinâmica do processo com integração energética.

De modo geral a dinâmica do processo com integração energética apresentou maior oscilação até atingir o novo estado estacionário. Este resultado era esperado devido à maior interação entre as variáveis. Apesar da maior oscilação, a dinâmica dos processos frente à perturbação da abertura das válvulas foi similar e o novo estado estacionário atingindo foi praticamente o mesmo em ambos os casos. A única exceção foi na temperatura da saída do aquecedor. Nesse caso foram observadas diferenças mais significativas entre os processos, para a abertura da válvula de topo, a temperatura se estabilizou abaixo da condição nominal no processo sem integração

enquanto que para o processo com integração a temperatura ficou acima da condição inicial.

A abertura da válvula a montante do separador teve como consequência imediata o aumento da vazão volumétrica na alimentação do vaso e consequente redução da temperatura após o aquecedor, uma vez que a carga térmica do trocador permaneceu inalterada. Inicialmente o efeito global observado foi a redução da pressão no interior do vaso o que levou a uma menor vazão das corrente a jusante e consequentemente uma redução da temperatura na sucção da bomba de injeção. Após cerca de 40 s a pressão passou a subir elevando também a vazão das corrente de saída e, consequentemente, a temperatura na alimentação da bomba de injeção. Em relação ao nível do vaso separador o efeito resultante observado foi sua elevação.

As aberturas das válvulas localizadas a jusante do separador são as principais candidatas a variáveis manipuladas para o controle de nível e pressão do vaso separador. Normalmente em um estratégia clássica de controle a válvula da corrente de fundo é eleita para realizar o controle de nível enquanto a válvula da fase mais leve e compressível é utilizada para controlar a pressão. A abertura destas válvulas ocasionou uma redução da pressão do sistema e um novo estado estacionário foi atingido em cerca de 2 min. Estas respostas da pressão assemelharam-se a uma dinâmica linear de segunda ordem subamortecida caracterizada pela existência de um *overshoot*. A principal diferença residiu no valor do ganho da pressão, um maior ganho foi obtido quando a abertura da válvula de fundo foi alterada. Este efeito sugere que a válvula de fundo deva ser utilizada em uma estratégia de controle que priorize a estabilidade da pressão às custas de pequena manipulação na abertura da válvula. De todo modo, a constante de tempo observada foi praticamente a mesma nos dois cenários e, excetuando-se o fato da diferença de ganho, ambas variáveis manipuladas podem ser utilizadas quando a prioridade de controle é apenas a velocidade de resposta. A redução de pressão ocasionada pela abertura da válvula de fundo reduziu a vazão da corrente de topo e consequentemente a temperatura na saída do resfriador. Por outro lado foi observada uma elevação da vazão de alimentação do separador proporcionando uma redução de temperatura na entrada do mesmo. Embora a vazão na entrada tenha aumentado e a vazão de topo tenha diminuído, o efeito global foi uma redução no nível do separador devido à elevação da vazão de fundo. A influência da abertura da válvula de topo no processo foi pequena. Embora tenha sido observada uma elevação da vazão de topo, o que justifica a maior temperatura na saída do resfriador, o impacto na pressão e no nível do vaso foram pouco expressivos. Ainda que não esteja representado, foi observado que ao se realizar o movimento contrário, isto é, ao se fechar a válvula de topo, o efeito sobre o processo foi mais significativo. Uma possível explicação para a maior influência da abertura da válvula de fundo sobre a pressão é o fato do nível do separador

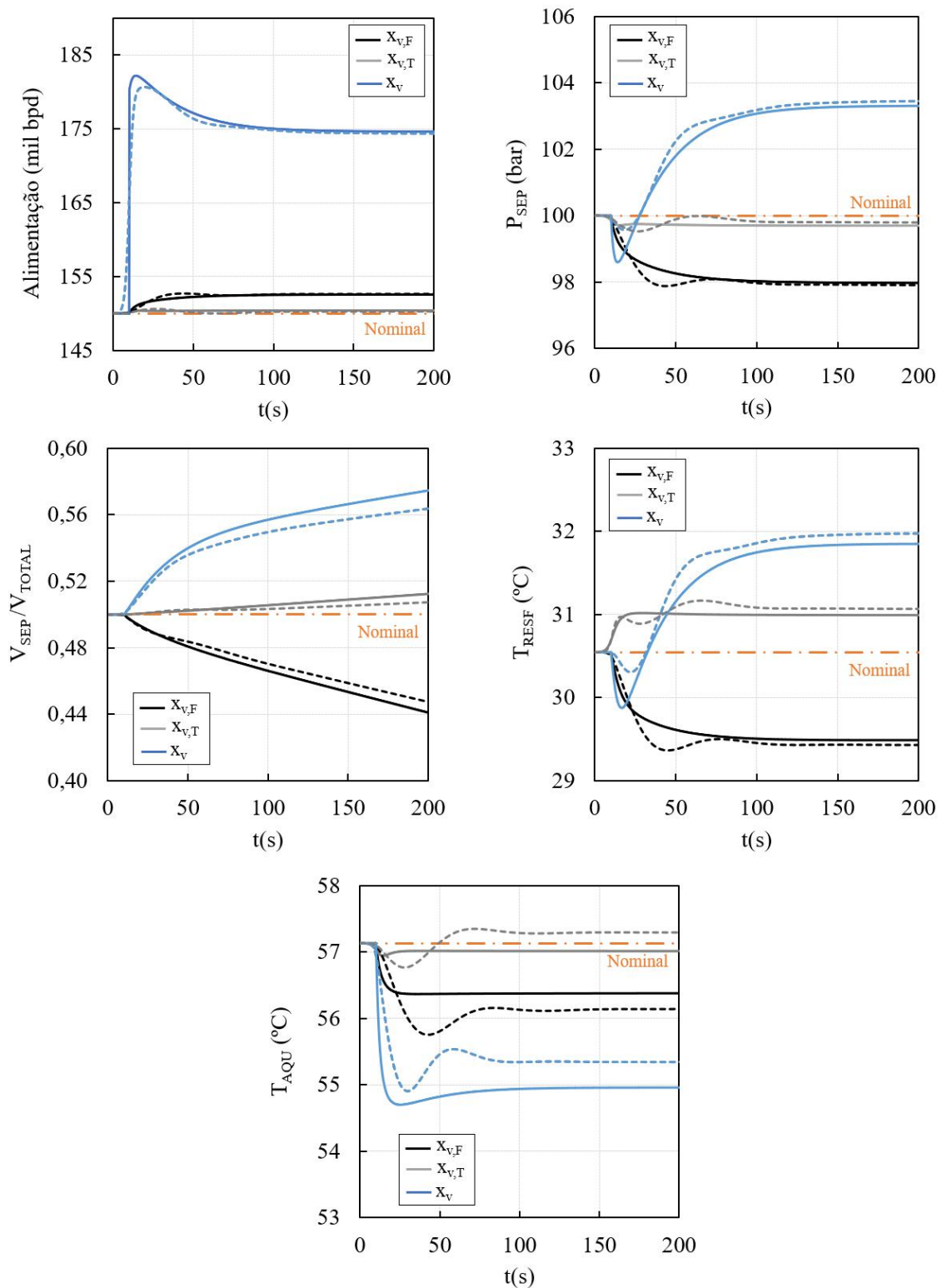


Figura 4.21: Dinâmica do processo à perturbação degrau na abertura das válvulas de depressurização ( $x_v$ ), de topo ( $x_{v,T}$ ) e de fundo ( $x_{v,F}$ ). Processo sem IE (—) e Processo com IE (---).

reduzir com a abertura desta válvula, o que tende a reduzir a pressão do sistema. Por outro lado a abertura da válvula de topo aumenta o nível do vaso separador, o que contribui para uma redução mais branda da pressão.

Nos 3 cenários de perturbação, a resposta do nível do vaso se assemelhou àquela de um processo integrador não tendo sido observado um novo estado estacionário mesmo em tempos longos de simulação. Esse comportamento pode ser atribuído à fraca relação existente entre a vazão das corrente de saída e o nível do vaso separador. Para fluidos incompressíveis, por exemplo, a vazão molar através de uma válvula é proporcional à raiz quadrada do diferencial de pressão existente através da válvula ( $F \sim \sqrt{\Delta P}$ ). Para vasos operados a pressão atmosférica, ou a baixa pressão, o  $\Delta P$  pode ser aproximada pela pressão hidrostática ( $\rho gh$ ) e a vazão molar passa a ser proporcional a altura  $h$  do vaso ( $F \sim \sqrt{h}$ ). Porém, em vasos operados a alta pressão, a vazão é proporcional a soma de duas parcelas, a pressão na interior do vaso ( $P_{sep}$ ) e a pressão hidrostática ( $F \sim \sqrt{P_{sep} + \rho gh - P_d}$ ). Quanto maior a pressão no interior do vaso menos relevante se torna a dependência da vazão com a altura e, conseqüentemente, maior a característica integradora do sistema.

### Manipulada: Carga Térmica

A dinâmica do sistema foi simulada para 4 cenários de incremento (do tipo degrau) de cerca de 18% na carga térmica dos permutadores. A Tabela 4.11 resume estes cenários de perturbação. No processo IE a carga térmica nominal do aquecedor difere do processo sem integração uma vez que parte da demanda energética é fornecida pelo trocador de pré-aquecimento.

Tabela 4.11: Cenários de Perturbação da Carga Térmica.

Variável	Processo	Valor Nominal (MW)	Valor Após Perturbação (MW)
$Q_{aqu}$	sem IE	+8,46	+9,98
$Q_{resf}$	sem IE	-5,48	-4,50
$Q_{aqu}$	com IE	+6,97	+8,24
$Q_{resf}$	com IE	-5,48	-4,50

A Figura 4.22 ilustra a resposta dinâmica do processo para cada um dos cenários. A linha cheia nos gráficos representa o processo sem IE, enquanto as linhas pontilhadas representam o processo com IE. Novamente não foram observadas diferenças significativa entre ambos os processos. Destacando-se apenas, a presença de uma oscilação mais acentuada no caso do processo com IE.

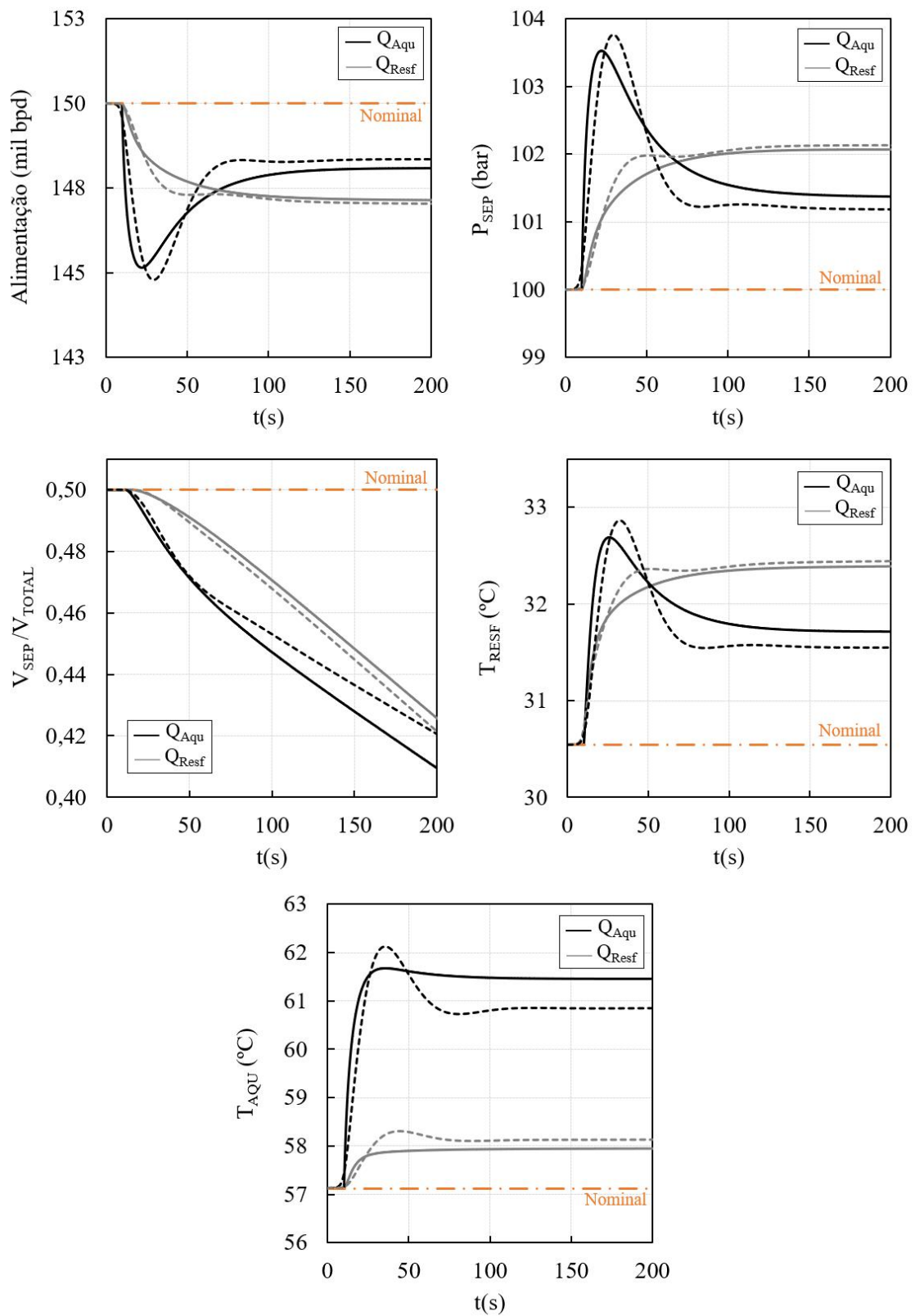


Figura 4.22: Dinâmica do processo à perturbação degrau na carga térmica dos trocadores de calor. Processo sem IE (—) e processo com IE (---).



Ao aumentar a carga térmica do aquecedor a temperatura na entrada do separador subiu de  $57^{\circ}\text{C}$  para  $61,5^{\circ}\text{C}$  em cerca de 100 s. Conseqüentemente, a pressão no interior no vaso subiu atingindo um pico de 103,5 bar. O aumento de pressão levou a uma redução da vazão volumétrica na corrente de alimentação do processo até um ponto em que a pressão no vaso começou a reduzir, se mantendo em um valor superior ao da condição nominal. As vazões das correntes de fundo e de topo aumentaram enquanto a pressão no interior vaso subiu, o que levou a um incremento na temperatura de saída do resfriador. O nível do separador diminuiu como consequência da menor vazão de alimentação e da maior vazão nas correntes de saída. A dinâmica do nível apresentou característica integradora enquanto as demais variáveis se assemelharam a uma dinâmica linear de segunda ordem, caracterizada pela presença de *overshoots*.

Ao aumentar a carga térmica do resfriador a temperatura na alimentação da bomba de injeção subiu tendo como consequência a redução da vazão na linha de topo e elevação da pressão no interior do vaso. Novamente o incremento de pressão levou a uma redução na vazão de alimentação e conseqüentemente um aumento na temperatura após o aquecedor e redução do nível no interior do vaso.

### **Perturbação: Pressão do Reservatório**

Foram avaliados dois cenários de perturbação na pressão do reservatório. No primeiro a pressão do reservatório sofreu uma perturbação degrau do seu estado nominal de 150 para 160 bar, já nos outro cenário a pressão foi reduzida de 150 bar até 140 bar. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.23 e 4.24.

A perturbação da pressão do reservatório influencia significativamente a vazão volumétrica a jusante do separador. Houve uma variação de cerca de  $0,02\text{ m}^3/\text{s}$  ( $12 \times 10^3$  bpd) na vazão quando o sistema foi sujeito à perturbação na pressão do reservatório. Os dois primeiros gráficos, de cima para baixo, da Figura 4.23 representam a vazão volumétricos em termos de variável desvio (diferença em relação ao valor nominal) e foram denominadas “Alimentação<sub>D</sub>”. A resposta da vazão volumétrica em ambos os processos foi semelhante, diferindo apenas pela dinâmica mais oscilatória no processo com IE. Note que ao se elevar a pressão do reservatório de 150 para 160 bar o  $\Delta P$  através da válvula de despressurização passou de 50 para 60 bar proporcionando um maior fluxo na entrada do vaso separador e conseqüentemente uma maior pressão no seu interior. A pressão do separador apresentou resposta inversa, tendo sido observada uma redução da pressão inicialmente no cenário de aumento da pressão do reservatório e vice-versa. Para o processo sem IE esta dinâmica inicial se assemelhou a um pico, já para o processo com IE foi observada uma oscilação inicial mais lenta e de menor amplitude. Ambos processos atingiram o estado estacionário em cerca de 200 s. A elevação de pressão no interior

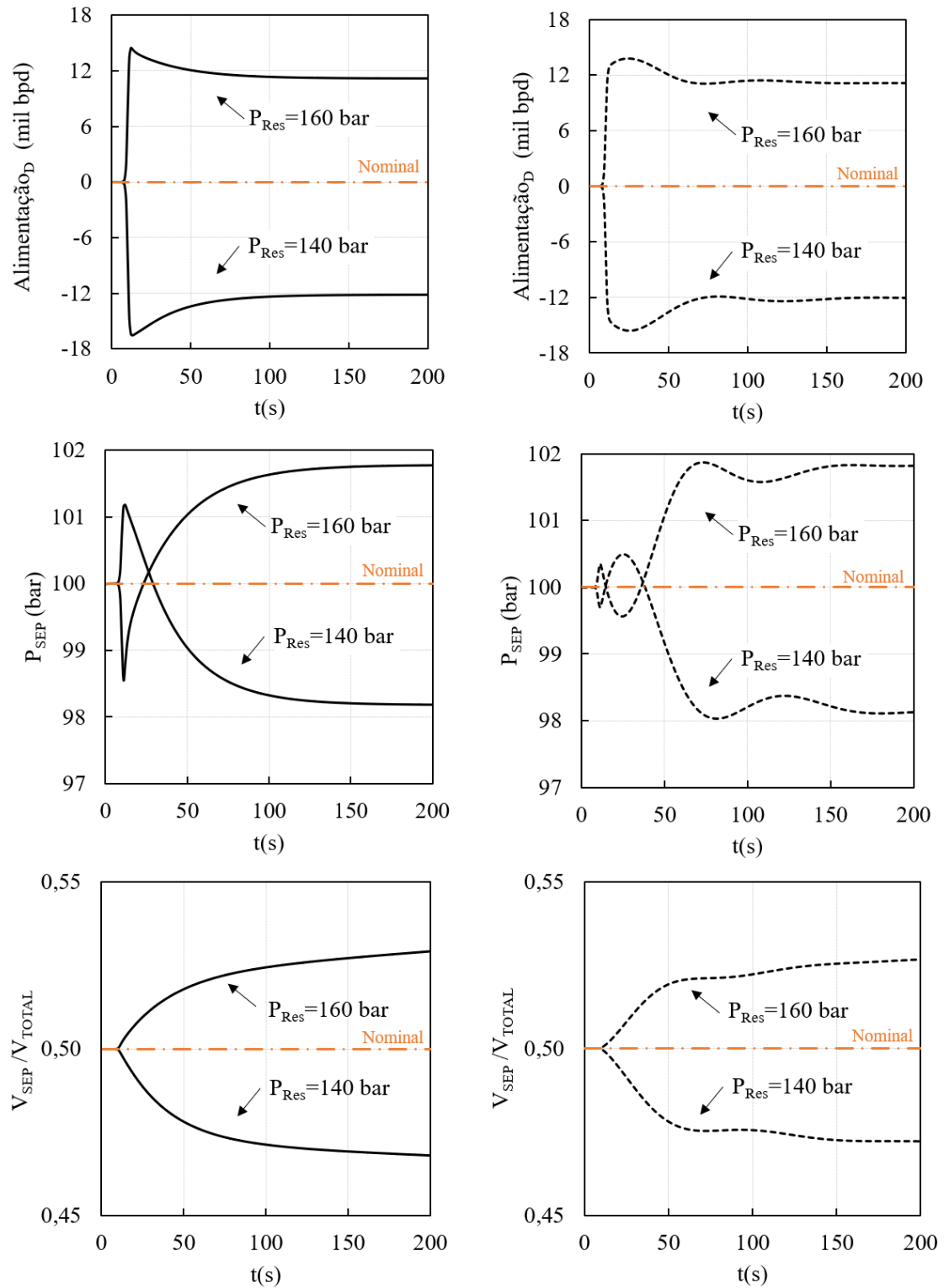


Figura 4.23: Dinâmica do processo à perturbação degrau na pressão do reservatório (I). Processo sem IE (—) e processo com IE (---)

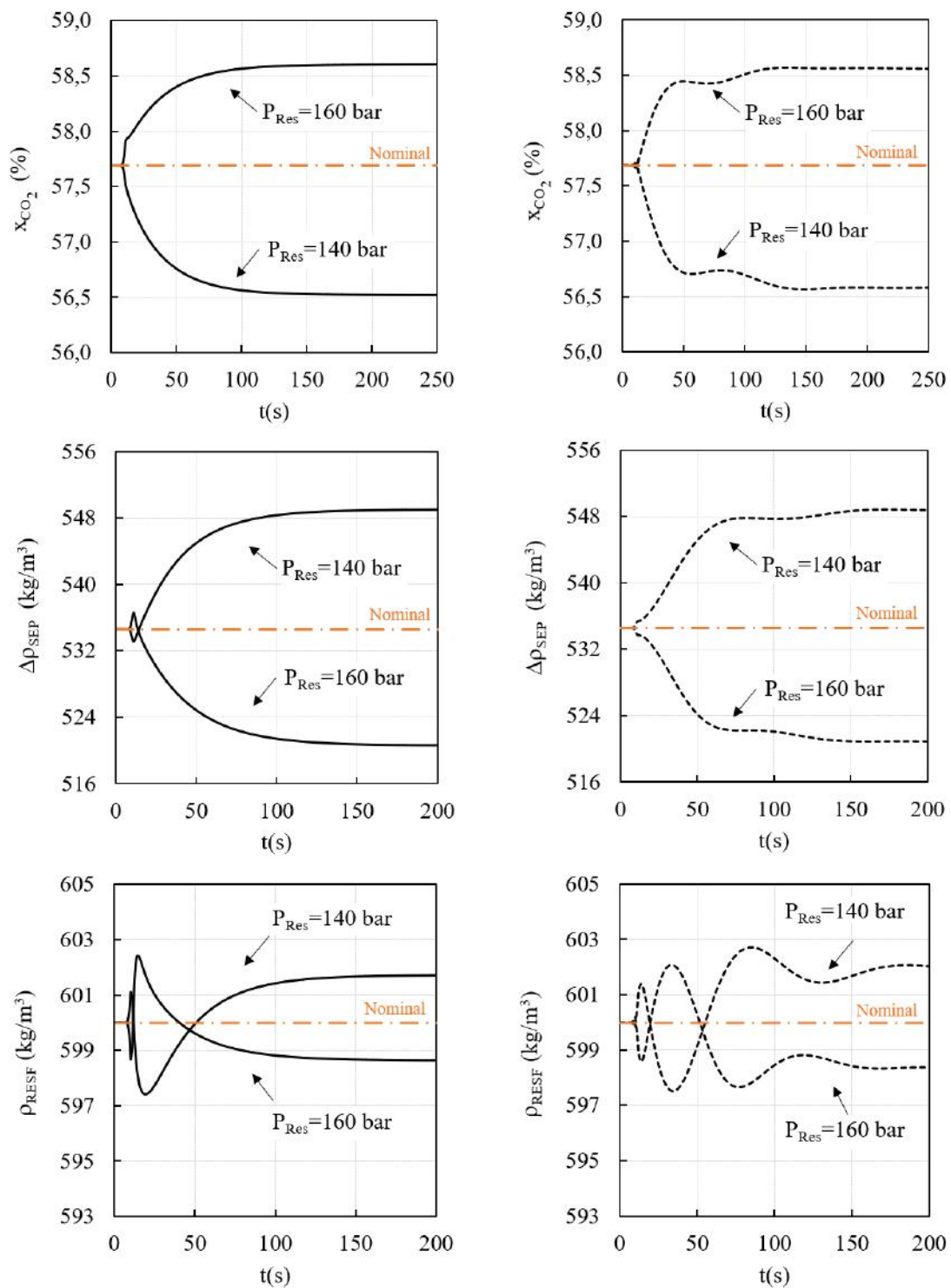


Figura 4.24: Dinâmica do processo à perturbação degrau na pressão do reservatório (II). Processo sem IE (—) e processo com IE (---)

do vaso foi menor do que incremento na pressão do reservatório, desta forma a vazão das correntes de saída elevaram-se mas não tanto como a vazão na alimentação do separador, resultando no aumento do seu nível. A resposta do nível do separador às perturbações apresentou dinâmica lenta não tendo sido verificado a estabilização do sistema em um novo estado estacionário, mesmo para valores de tempo de simulação elevados. Esse comportamento é esperado para sistemas integradores e já foi observado e explicado quando o sistema foi sujeito à perturbação nas variáveis manipuladas. A principal diferença agora foi a suave inclinação observada.

Com a elevação da pressão do reservatório a fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$  na entrada do separador foi menor devido ao enriquecimento da fase oleosa em  $\text{CO}_2$ . A composição de  $\text{CO}_2$  da fase leve não sofreu alteração significativa, assim como não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas das correntes do processo. Quanto maior a pressão do reservatório menor foi a diferença de densidade observada no interior do separador. Este fato ocorreu devido à elevação da densidade da fase leve, o que pode reduzir a eficiência da separação das fases. A elevação da pressão do reservatório também contribuiu para reduzir a densidade da corrente na sucção da bomba de injeção, e neste caso a eficiência de bombeamento pode ser prejudicada. Como a pressão no interior do vaso aumentou, a vazão da corrente de topo também se elevou. Com uma vazão maior através do resfriador a temperatura na sucção da bomba tende a aumentar e mesmo com uma pressão ligeiramente maior no processo, o resultado encontrado foi uma densidade menor. A densidade desta corrente apresentou resposta inversa o que foi explicado como um reflexo direto da dinâmica da pressão no separador. Apesar do efeito oscilatório observado no início da dinâmica o novo estado estacionário atingido encontrou-se próximo à condição nominal do processo.

### **Perturbação: Composição do Reservatório**

Os processos foram sujeitos também a um cenário de perturbação de grau no teor de  $\text{CO}_2$  do reservatório. A eventual redução do teor de  $\text{CO}_2$  pode levar o sistema para um estado termodinâmico no qual espera-se a coexistência de duas fases apenas, uma fase oleosa contendo praticamente todo  $\text{CO}_2$  e outra aquosa. Ao caminhar para esquerda no diagrama  $P-z_{\text{CO}_2}$  (Figura 4.1) a pressão do ponto de bolha torna-se menor e a fase rica em  $\text{CO}_2$  e a fase oleosa colapsam em uma única fase. Neste caso seria imprescindível o estrangulamento da corrente e posterior aquecimento para alcançar um estado no qual a fase rica em  $\text{CO}_2$  seja estável. Só assim seria possível realizar a separação das fases e reduzir a RGO do óleo produzido. Este é um cenário relevante na análise do processo e para avaliá-lo, o teor global de  $\text{CO}_2$  no reservatório foi reduzido de 75% para 70% mantendo-se os demais componentes na mesma proporção da condição nominal. A Tabela 4.12 ilustra a composição dos

componentes antes e após a perturbação. A redução da composição global de CO<sub>2</sub> no reservatório reduziu a fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub>, levando-a de 34% para 13%. A composição das fases permaneceu praticamente inalterada.

Tabela 4.12: Composição (mol/mol)  
antes e após perturbação

Componente	Nominal	Perturbação
H <sub>2</sub> O	0,010	0,012
CO <sub>2</sub>	0,750	0,700
CH <sub>4</sub>	0,048	0,058
F <sub>1</sub>	0,054	0,065
F <sub>2</sub>	0,044	0,053
F <sub>3</sub>	0,052	0,062
F <sub>4</sub>	0,041	0,050

A evolução dinâmica do processo está apresentada nas Figuras 4.25 e 4.26. O grande efeito observado foi um pico de pressão no interior do vaso de separação. No início da dinâmica o  $\Delta P$  ao longo da válvula de estrangulamento saiu de 50 para 37 bar, o que fez com que a vazão volumétrica após a válvula reduzisse 0,03 ( $18 \times 10^3$  bpd). Com a vazão reduzida e a carga térmica do aquecedor constante, a temperatura na corrente de entrada do separador subiu de 57,1°C para 70°C. Por outro lado a elevação de pressão favoreceu o aumento da vazão das correntes de topo e de fundo no separador. Com a vazão maior, a temperatura na saída do resfriador também aumentou. Após esta dinâmica inicial, a pressão e as vazões se aproximaram da condição nominal. Já a temperatura das correntes se estabilizou em um valor afastado da condição nominal. A mudança da composição das fases acabou por reduzir a capacidade calorífica das correntes resultando em uma maior  $\Delta T$  ao longo dos permutadores. Inicialmente o nível do separador saiu de 50% para 40% instantaneamente. Nesta dinâmica inicial já havia sido observado a redução na vazão de alimentação e a elevação das correntes na saída do separador de modo que o resultado foi a redução inicial do nível no vaso. Em sequência o nível do vaso passa a subir apresentando uma dinâmica integradora. A diferença de densidade no interior do vaso aumentou significativamente, principalmente devido à redução da densidade da fase rica em CO<sub>2</sub>. Essa redução de densidade poderia ser atribuída inicialmente a maior temperatura no interior do vaso (processo sem IE), porém no processo com IE além da pressão a temperatura também se estabilizou próxima à condição inicial. A redução da densidade foi associada à mudança da composição da fase rica em CO<sub>2</sub> (aumento do teor de CH<sub>4</sub> e detrimento da redução do teor de CO<sub>2</sub>). A densidade na alimentação da bomba de injeção aumentou inicialmente devido à

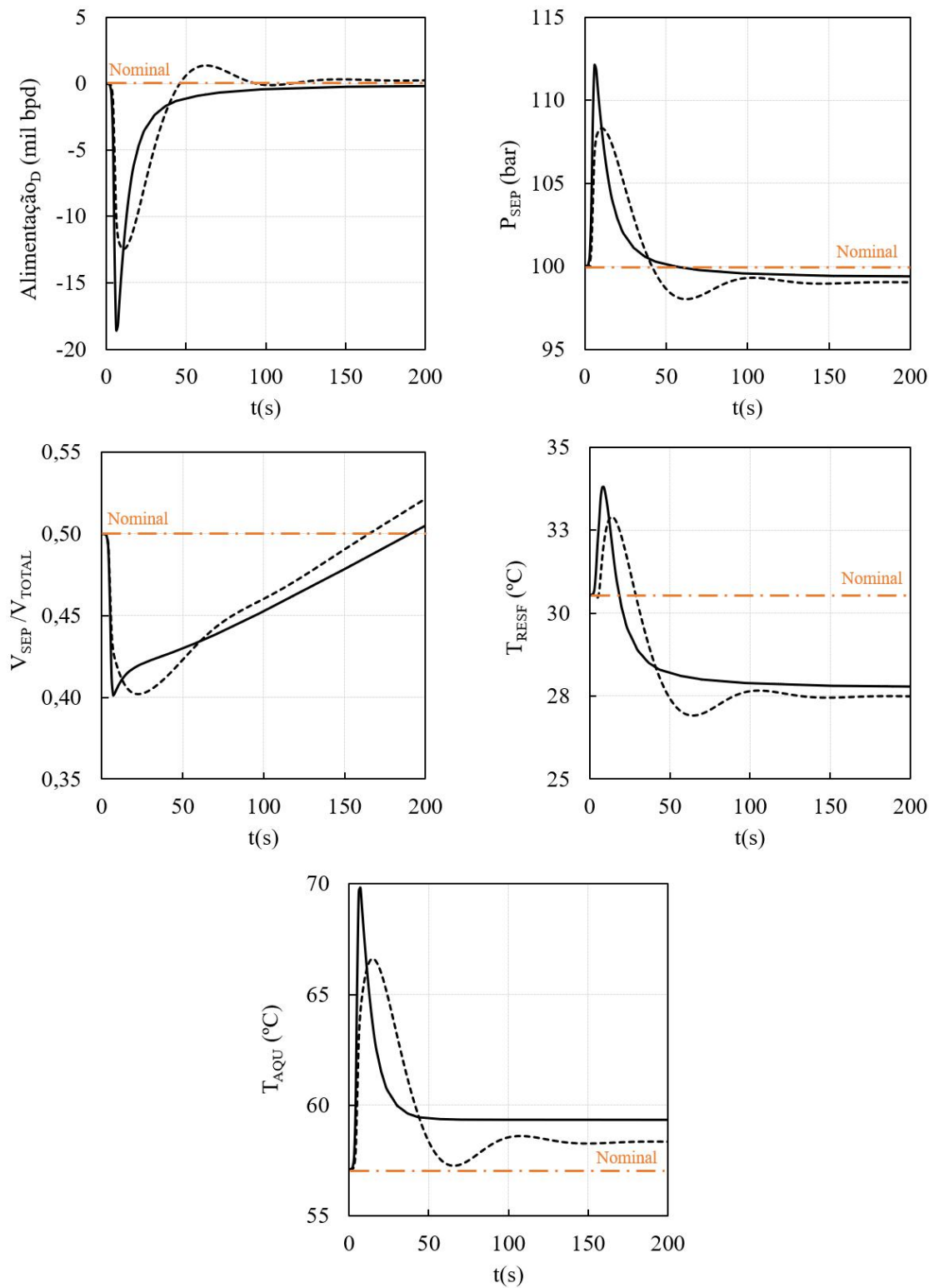


Figura 4.25: Dinâmica do processo à perturbação degrau na composição do reservatório (I). Processo sem IE (—) e processo com IE (---)

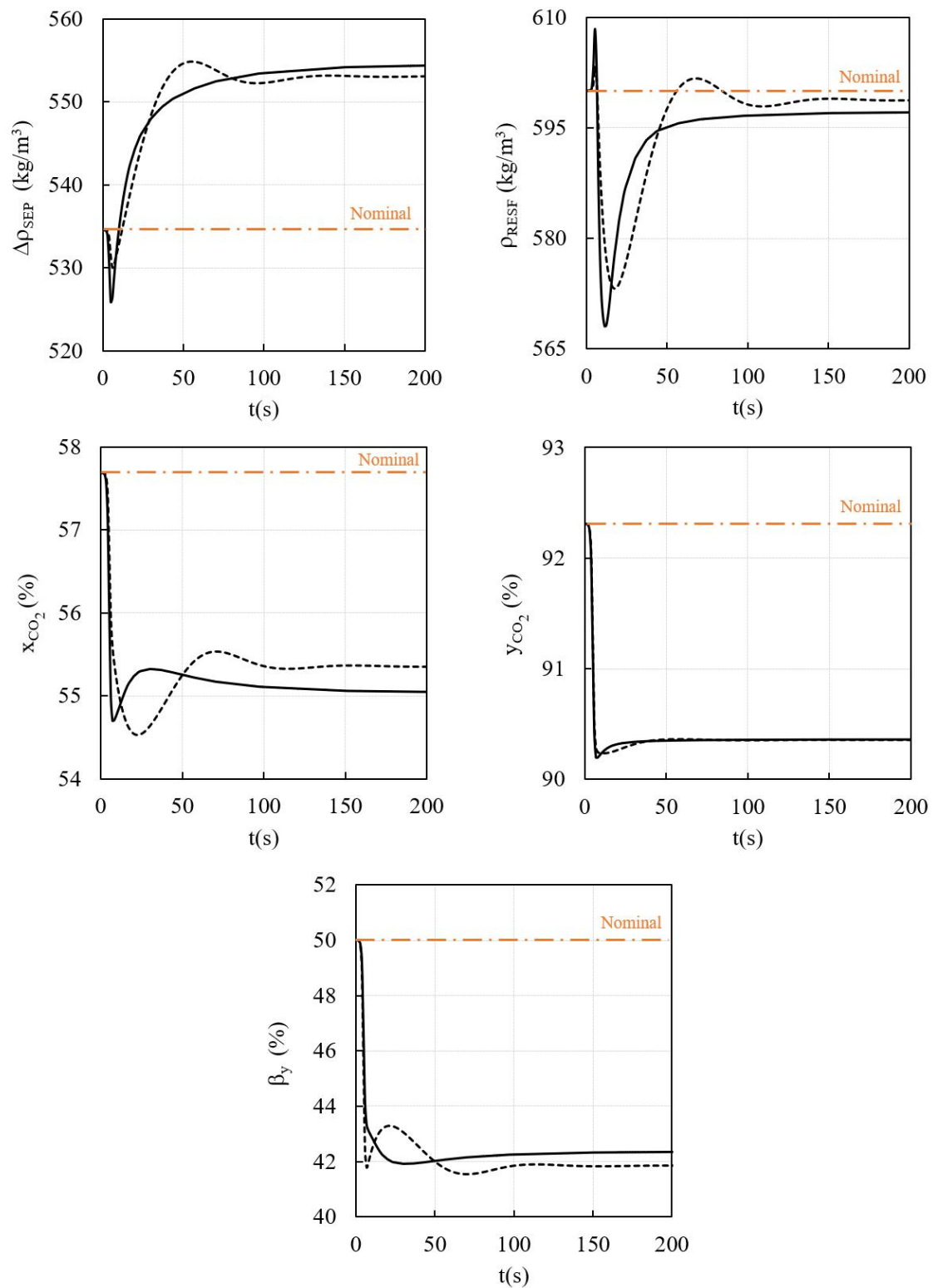


Figura 4.26: Dinâmica do processo à perturbação degrau na composição do reservatório (II). Processo sem IE (—) e processo com IE (---)

elevação súbita da pressão no interior do vaso que se propagou por todo sistema de topo. Em seguida ocorreu uma redução da densidade devido ao enriquecimento desta corrente em  $\text{CH}_4$ . Por fim, a densidade voltou a subir já que a temperatura na saída do resfriador se tornou menor. Note que embora a pressão do sistema tenha se estabilizado próximo a condição nominal e a temperatura da corrente de alimentação da bomba tenha sido menor, verificou-se uma redução da densidade. Este fato só foi possível graças à mudança de composição desta corrente, isto é, seu enriquecimento em  $\text{CH}_4$ .

### **Perturbação: Temperatura do Reservatório**

Avaliou-se ainda a influência da redução da temperatura do reservatório na dinâmica dos processos. Neste cenário considerou-se um degrau de  $-5^\circ\text{C}$ , alterando a temperatura do reservatório de sua condição nominal,  $40^\circ\text{C}$ , para  $35^\circ\text{C}$ .

Nas Figuras 4.27 e 4.28 pode ser vista a evolução dinâmica das principais variáveis do processo. Ao se reduzir a temperatura do reservatório todo sistema resfriou. A temperatura na saída do aquecedor passou de  $57,15^\circ\text{C}$  para  $52,4^\circ\text{C}$  enquanto que a temperatura no resfriador foi pouco sensível passando de  $30,5^\circ\text{C}$  para  $29,3^\circ\text{C}$ . Isto ocorreu pois, embora a temperatura na alimentação do resfriador tenha diminuído em cerca de  $5^\circ\text{C}$ , a vazão aumentou o que reduziu a capacidade de resfriamento do permutador. A pressão no interior do vaso, reduziu devido ao enriquecimento da fase oleosa em  $\text{CO}_2$  e conseqüente redução de  $\beta_y$ . Com uma pressão menor no interior do vaso, a vazão volumétrica a jusante aumentou enquanto a vazão de fundo do separador reduziu. O nível do separador aumentou devido à maior quantidade de matéria presente na fase líquida (oleosa+aquosa) e ao aumento relativo entre a vazão de alimentação e a vazão da corrente de fundo.

A redução de temperatura ao longo do processo favoreceu a elevação da massa específica das correntes, principalmente da fase rica em  $\text{CO}_2$  (compressível). Houve uma redução da diferença de massa específica entre as fases no interior do vaso o que pode desfavorecer a eficiência de separação. Por outro lado, a massa específica na alimentação da bomba passou de 600 para  $610\text{ kg/m}^3$ , o que contribui para eficiência da bomba de injeção.



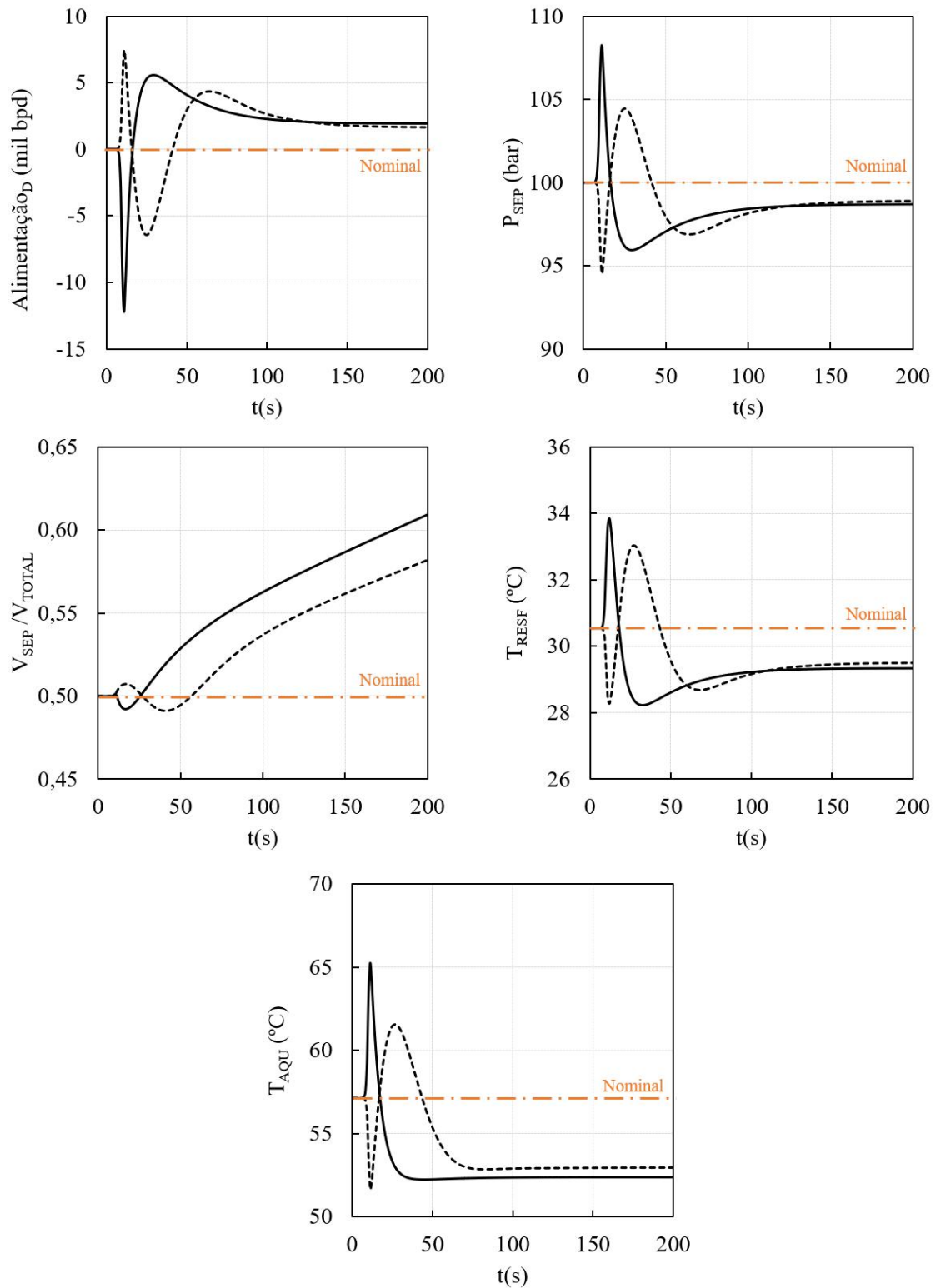


Figura 4.27: Dinâmica do processo à perturbação na temperatura do reservatório (I). Processo sem IE (—) e processo com IE (---)

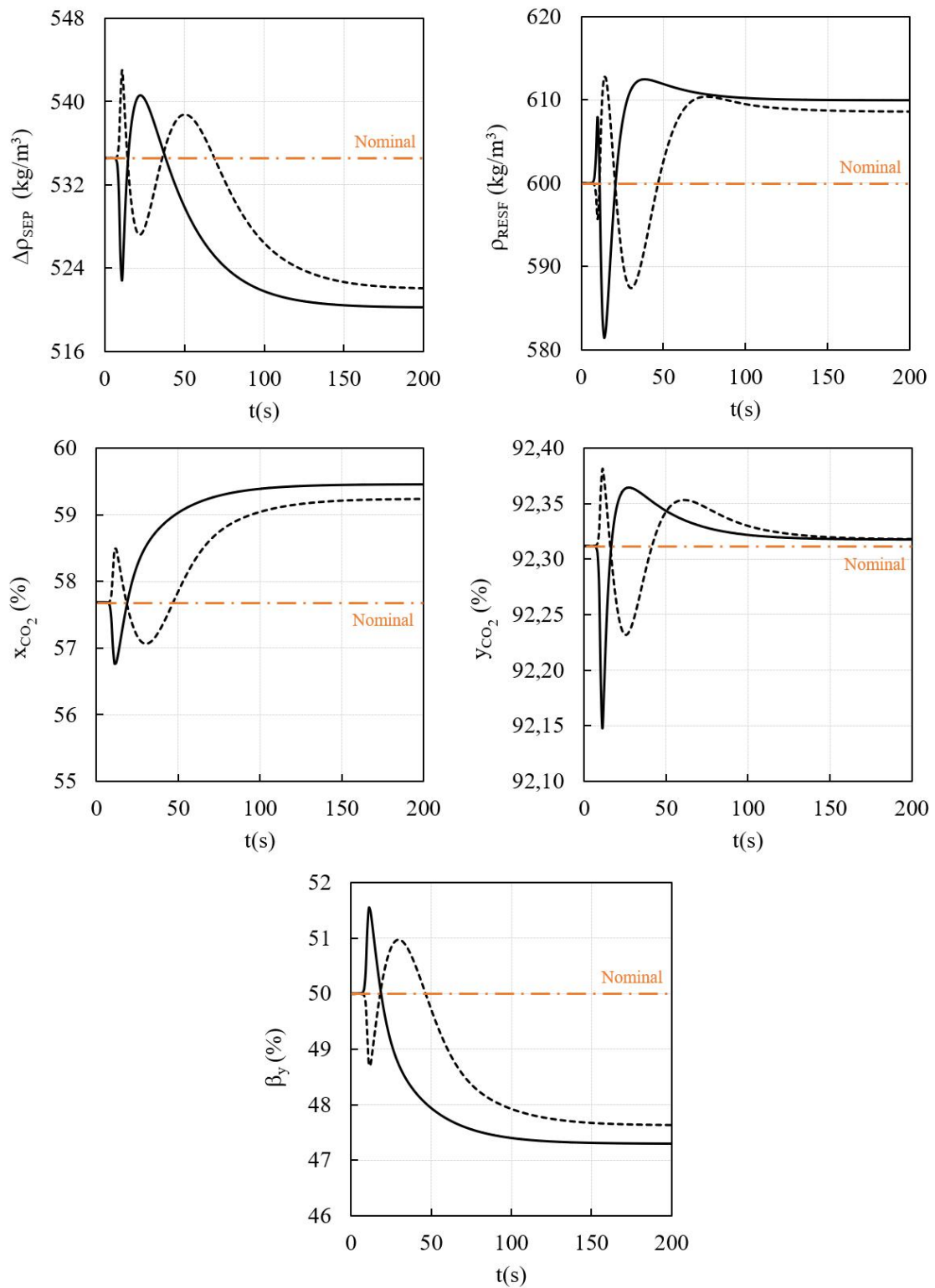


Figura 4.28: Dinâmica do processo à perturbação na temperatura do reservatório (II). Processo sem IE (—) e processo com IE (---)

## 4.4 Simulação Dinâmica: Malha Fechada

Foi possível demonstrar a viabilidade técnica do processo de separação submarina de  $\text{CO}_2$  através das simulações estacionárias realizadas. Os resultados obtidos foram baseados em algumas diretrizes de concepção de projeto que permitiram dimensionar os equipamentos/operações unitárias para posteriormente avaliar o processo através de simulações. Os fluxogramas de processo representados pelas Figuras 4.19 e 4.20 foram os principais resultados dessa etapa da dissertação. Demonstrou-se ser possível realizar, ainda no leito marinho, a remoção e reinjeção de parte do  $\text{CO}_2$  presente no fluido de reservatório. Verificou-se que as condições de pressão e temperatura do reservatório e o elevado teor de  $\text{CO}_2$  são requisitos “*sine qua non*” para viabilidade do processo.

Em qualquer processo industrial são esperadas perturbações que afetam diretamente as variáveis de processo e podem levar o sistema para uma condição não desejada, insegura e instável, originando perdas econômicas, redução da eficiência e adicionando risco de SMS. Esses cenários foram analisados através de simulações dinâmicas. Os resultados obtidos permitiram demonstrar a sensibilidade do processo frente às mudanças na temperatura, pressão e composição do reservatório. Verificou-se que essas perturbações podem reduzir a eficiência do processo de separação bem como a eficiência da bomba de injeção, podem ainda enriquecer a corrente oleosa em  $\text{CO}_2$  levando para superfície uma quantidade de  $\text{CO}_2$  superior à capacidade da planta de remoção de  $\text{CO}_2$ . Um cenário mais crítico para o processo seria aquele em que ocorre uma redução do teor de  $\text{CO}_2$  no reservatório, podendo levar o processo para uma condição limítrofe. Nessa condição a fase oleosa e a fase rica em  $\text{CO}_2$  tornariam-se instáveis, colapsando em uma única fase e inviabilizando a separação. Embora este caso não tenha sido verificado nos cenários de perturbação, é possível que ocorra seja por redução da temperatura, aumento da pressão ou redução do teor de  $\text{CO}_2$  no reservatório.

Para mitigar esses efeitos não desejados e contornar as flutuações das variáveis deve-se propor sistemas de controle capazes de atuar no processo, de modo a garantir a estabilização das variáveis. Além da confirmação da viabilidade técnica do processo, através de simulações estacionárias, é primordial garantir que o processo seja controlável, isto é, garantir que haja um sistema de controle capaz de estabilizar as variáveis de processo frente a prováveis perturbações. Na Seção 4.3 foram apresentadas as respostas dinâmicas do processo em diversos cenários de perturbação em malha aberta. Nesta seção a atenção é voltada para discutir as estratégias de controle adotadas e apresentar os resultados das simulações dinâmicas do processo em malha fechada.

O processo proposto possui cinco variáveis que podem ser medidas e portanto

controladas:

- A vazão volumétrica a montante da válvula de despressurização  $F_{alim}$ , denominada “Alimentação” nos resultados dinâmicos;
- O nível do vaso separador  $L_{sep}$ , representado pela razão entre o volume atual e o volume total  $V_{sep}/V_{Total}$ ;
- A pressão do vaso separador  $P_{sep}$ ;
- A temperatura na saída do aquecedor  $T_{aqu}$  (ou a temperatura do vaso de separação  $T_{sep}$ ) ;
- A temperatura na saída do resfriador  $T_{resf}$ .

Na Seção 4.4.1 o vaso separador foi considerado isotérmico e conseqüentemente  $T_{aqu} = T_{sep}$ . Já na Seção 4.4.2 o vaso foi considerado adiabático e  $T_{aqu} \neq T_{sep}$ . A variável controlada no primeiro caso foi  $T_{aqu}$  e no segundo caso foi  $T_{sep}$ . Outras cinco variáveis são candidatas a variáveis manipuladas, como já apresentado na Tabela 4.9:

- Abertura da válvula de despressurização  $x_v$ ;
- Abertura da válvula de topo  $x_{v,T}$ ;
- Abertura da válvula de fundo  $x_{v,F}$ ;
- Carga térmica do aquecedor  $Q_{aqu}$ ;
- Carga térmica do resfriador  $Q_{resf}$ .

Na estratégia clássica de controle são adotados algoritmos PID em cada uma das malhas de controle. Cada uma dessas malhas é definida por um par de variáveis entrada-saída (manipulada-controlada). Cinco malhas de controle do tipo PID foram propostas e o pareamento entre as variáveis manipuladas e controladas foi determinado através de um critério intuitivo e heurístico. Uma matriz RGA (*Relative Gain Array*) (OGUNNAIKE e RAY, 1994) foi construída para auxiliar no projeto do sistema de controle. O pareamento sugerido pela matriz RGA foi pouco usual associando, por exemplo, a pressão do vaso à carga térmica dos trocadores de calor. Além do mais, a baixa sensibilidade do processo à abertura da válvula de topo pode ter influenciado a resposta obtida pela matriz de ganho. Por esses motivos decidiu-se optar por um pareamento típico para as variáveis do sistema de controle. É usual controlar a temperatura na saída de um trocador de calor pela manipulação da sua carga térmica, assim como controlar o nível e a pressão de um vaso de separação

através da abertura das válvulas de fundo e topo, respectivamente. A Tabela 4.13 ilustra as malhas de controle bem como o pareamento adotado na estratégia de controle clássico.

Tabela 4.13: Pareamento das malhas de controle PID.

Malha	Símbolo	Controlada	Manipulada
Controle de Nível	LC	$V_{sep}/V_{Total}$	$x_{v,F}$
Controle de Pressão	PC	$P_{sep}$	$x_{v,T}$
Controle da Vazão de Alimentação	FC	$F_{alim}$	$x_v$
Controle da Temperatura após o aquecedor	TC <sub>aqu</sub> <sup>1</sup>	$T_{aqu}$ <sup>2</sup>	$Q_{aqu}$
Controle da Temperatura após o resfriador	TC <sub>resf</sub>	$T_{resf}$	$Q_{resf}$

<sup>1</sup> Para o vaso adiabático a malha de controle é TC<sub>sep</sub>.

<sup>2</sup> Para o vaso adiabático a variável controlada é  $T_{sep}$ .

#### 4.4.1 Processo sem Integração Energética e Isotérmico

Neste caso foram realizadas simulações para o processo de separação submarina de CO<sub>2</sub> sem integração energética. O vaso separador foi considerado isotérmico, isto é, a temperatura das correntes de saída é idêntica à temperatura de alimentação, não havendo dinâmica na temperatura. A justificativa para admitir o vaso isotérmico foi o fato desses resultado terem sido gerados em uma etapa do desenvolvimento deste trabalho no qual o pacote *CO<sub>2</sub>Therm* não contava ainda com métodos para determinação da entalpia molar, propriedade necessária para a modelagem do balanço de energia do separador adiabático. Além disso, apenas a estratégia de controle PID clássica foi avaliada. A Figura 4.29 ilustra o P&ID do processo sem IE e isotérmico.

Dois procedimentos distintos foram empregados para sintonizar as malhas de controle. No primeiro deles as malhas de controle foram sintonizadas de maneira independente, não se levando em conta a interação existente entre elas. Neste caso cada uma das malhas foi sintonizada através do método IMC (*Internal Model Control*). No segundo caso buscou-se realizar um procedimento sequencial onde a primeira malha de controle foi sintonizada por tentativa e erro mantendo-se as demais em modo manual, em seguida a segunda malha de controle foi sintonizada mantendo-se a primeira, já sintonizada, em modo automático e as demais em modo manual e assim sucessivamente.

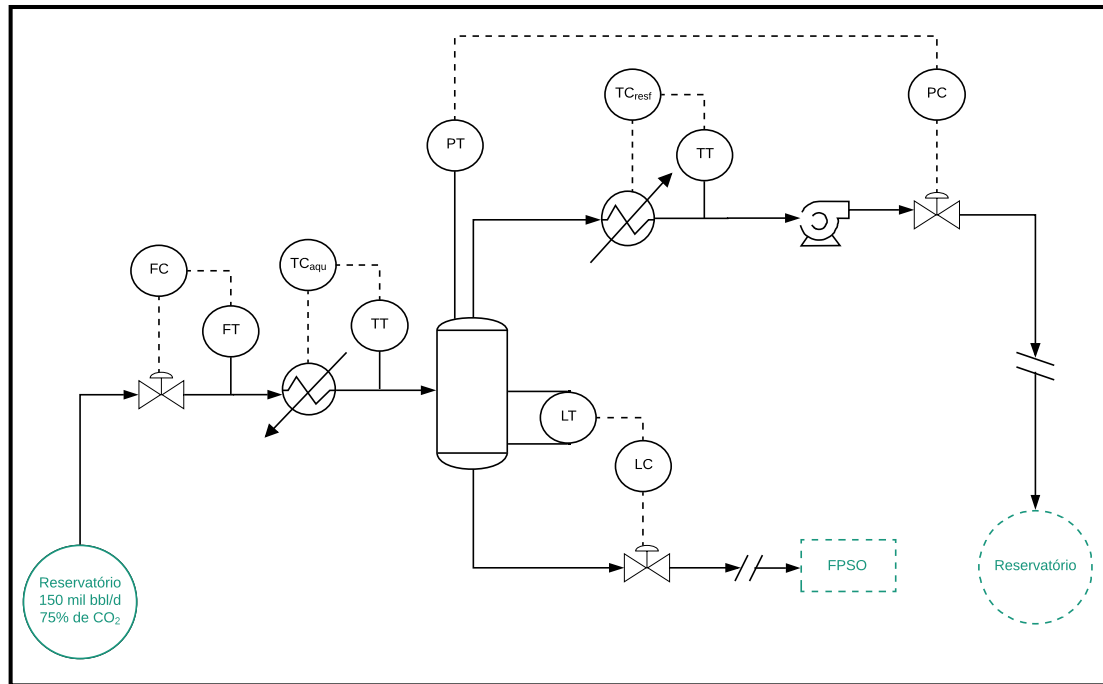


Figura 4.29: P&ID - Processo de Separação Submarina de CO<sub>2</sub> sem Integração Energética e Isotérmico.

### Sintonia IMC

Nesta abordagem como cada malha foi avaliada de forma independente, um método SISO (*Single-input single-output*) pode ser empregado para realizar a sintonia, optou-se pelo método IMC. Neste método os parâmetros de sintonia são determinados a partir de informações sobre a dinâmica do processo (entrada-saída). Esta relação é dada por meio de um modelo do processo no domínio  $s$  (transformada de Laplace), isto é, através da função de transferência  $G(s) = Y(s)/U(s)$ , que relaciona a variável de saída  $Y$  (controlada) com a variável de entrada  $U$  (manipulada).

As funções de transferência para cada malha de controle foram obtidas através de um processo de identificação de processo, realizado no Matlab. A identificação consiste em ajustar a dinâmica não linear obtida na Seção 4.3 a um modelo linear como por exemplo, na forma de função de transferência. A estimação dos parâmetros do modelo foi realizada através de uma rotina de otimização pré-existente no Matlab e apresentada no Apêndice B.1. Antes de realizar a identificação, foi realizado um tratamento dos dados, dividido em duas etapas. Na primeira as variáveis foram normalizadas para o intervalo  $[0,1]$ , já que os controladores PID foram implementados para sinais previamente normalizados. A abertura das válvulas e o nível do separador já pertencem naturalmente ao intervalo  $[0,1]$ , porém, para as demais variáveis definiu-se um intervalo de valores máximo e mínimo de acordo com a Tabela 4.14. Na segunda etapa, as variáveis foram redefinidas em termo de variável-desvio (diferença entre o valor da variável no tempo  $t$  e seu valor nominal).

Tabela 4.14: *Range* das variáveis de controle.

Variável	Unidade	Nominal	Mínimo	Máximo
$x_{v,F}$	-	0,5	0	1
$x_{v,T}$	-	0,5	0	1
$x_v$	-	0,5	0	1
$Q_{aqu}$	MW	8,5 <sup>1</sup>	0,85 <sup>1</sup>	16,1 <sup>1</sup>
$Q_{resf}$	MW	-5,5	-0,55	-10,45
$L_{sep}$	-	0,5	0	1
$P_{sep}$	bar	100	80	120
$F_{alim}$	mil bpd	150	100	200
$T_{aqu}$	K	330,3	310,3	350,3
$T_{resf}$	K	303,7	283,7	323,7

<sup>1</sup> Para o processo com IE os valores são: 7, 0,7 e 13,3

As cinco funções de transferência obtidas no processo de identificação estão representadas pelas Equações 4.1 a 4.5. A configuração dos controladores PID foi determinada a partir das correlações propostas por GARCIA e MORARI (1982) e RIVERA (1999) e apresentada no Apêndice C. Nestas correlações os parâmetros do controlador ( $K_C$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$ ) estão diretamente relacionados aos ganhos e às constantes de tempo das funções de transferência identificadas. A configuração do controlador está completamente definida a partir destas informações, a menos de um parâmetro

$$\frac{F_{alim}(s)}{x_v(s)} = \frac{2,5(43,2s + 1)}{(0,09s + 1)} \quad (4.1)$$

$$\frac{L_{sep}(s)}{x_{v,F}(s)} = \frac{-0,0031}{s} \quad (4.2)$$

$$\frac{P_{sep}(s)}{x_{v,T}(s)} = \frac{-0,0735}{7,36s + 1} \quad (4.3)$$

$$\frac{T_{aqu}(s)}{Q_{aqu}(s)} = \frac{1,1}{3,7s + 1} \quad (4.4)$$

$$\frac{T_{resf}(s)}{Q_{resf}(s)} = \frac{0,46}{12,5s + 1} \quad (4.5)$$

( $\lambda$ ) definido na estrutura da abordagem IMC. A Tabela 4.15 apresenta a sintonia

Tabela 4.15: Sintonia IMC - Processo sem IE e isotérmico ( $\lambda = 10s$ )

Malha	$K_C$	$\tau_I(s)$	$\tau_D(s)$	$\tau_F(s)$
FC	1,3	10,23	8,1	43,2
LC	-63,4	20	0	0
PC	-10,01	7,36	0	0
TC <sub>aqu</sub>	0,34	3,66	0	0
TC <sub>resf</sub>	2,74	12,55	0	0

IMC obtida para cada malha de controle, com  $\lambda = 10s$ .

### Sintonia Sucessiva (T&E)

Nesta abordagem cada controlador foi sintonizado através de um procedimento progressivo de tentativa e erro (T&E). O critério adotado foi escolher uma sintonia suave capaz de controlar as variáveis e estabilizar o processo. O controlador de nível (LC) foi sintonizado inicialmente com os demais controles em modo manual, em seguida o controlador de pressão (PC) foi sintonizado mantendo-se o LC em automático e os demais em modo manual e assim sucessivamente para TC<sub>resf</sub>, FC e TC<sub>aqu</sub>. Inicialmente, para cada controlador, o desempenho foi avaliado apenas com o termo proporcional (ganho puro), o termo integral foi inserido posteriormente já com o ganho definido. A partir das respostas dinâmicas observadas para um amplo conjunto de sintonias, foi possível definir aquelas que mais se aproximaram de um desempenho de controle robusto e suave. O desempenho dos controladores foi avaliado sob um cenário de perturbação degrau na pressão do reservatório, saindo de sua condição nominal de 150 bar para 140 bar.

A Figura 4.30 apresenta as sintonias avaliadas para o controlador LC. O primeiro gráfico mostra o desempenho do LC ganho puro ( $\tau_I = \infty$  e  $\tau_D = 0$ ). Foram avaliados quatro valores de ganho,  $K_C = \{ 0,05, 0,5, 5 \text{ e } 50 \}$ . Apesar de ser um controlador ganho puro, foi observada a eliminação do offset para valores de  $K_C$  superiores a 5. Isso pode ser explicado pela característica integradora existente na dinâmica do nível do vaso separador, o que permite eliminação do offset mesmo em um controlador sem ação integral. Apesar da eliminação do offset, configurações de controle com elevados valores de ganho têm como consequência uma atuação agressiva na abertura da válvula, podendo levar a um controle pouco robusto quando integrado aos demais controladores. Sendo assim, optou-se por avaliar a influência do termo integral apenas para valores de ganho relativamente pequenos  $K_C = \{ 0,5 \text{ e } 5 \}$ . Em cada uma destas duas configurações, o desempenho do LC foi avaliado para outros quatro valores de constante de tempo integral,  $\tau_I = \{ 0,05 \text{ s}, 0,5 \text{ s}, 5 \text{ s}, 50 \text{ s} \}$ . Para valores



de tempo integral tão baixos quanto 0,05 s e 0,5 s, observou-se uma estabilização quase que instantânea do nível do vaso separador. O segundo gráfico da Figura 4.30 apresenta a resposta obtida para configuração do LC com  $K_C = 5$  e  $\tau_I = \{5, 50, \infty\}$ . Em ambas configurações contendo ação integral, o offset foi eliminado e diferenciaram-se entre si em relação ao tempo de estabilização (cerca de 1000 s para  $\tau_I = 50$  s e 500 s para  $\tau_I = 5$  s). A faixa de variação do nível foi pequena, oscilando entre o intervalo de 0,49 a 0,51. O terceiro gráfico apresenta um conjunto de sintonias mais flexíveis para o LC, através da adoção de ganhos inferiores a 5 e constantes de tempo superiores a 5 s. Com  $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = \{25, 50\}$  s foi observada uma maior faixa de variação do nível, flexibilizando o desempenho do controle de nível. Com esta estratégia buscou-se minimizar variações bruscas na abertura da válvula da corrente de fundo favorecendo a estabilidade do processo ao se inserir os demais controladores. Por outro lado esta configuração promove uma maior oscilação e lentidão na dinâmica do nível. A sintonia escolhida para dar prosseguimento à análise foi  $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = 25$  s.

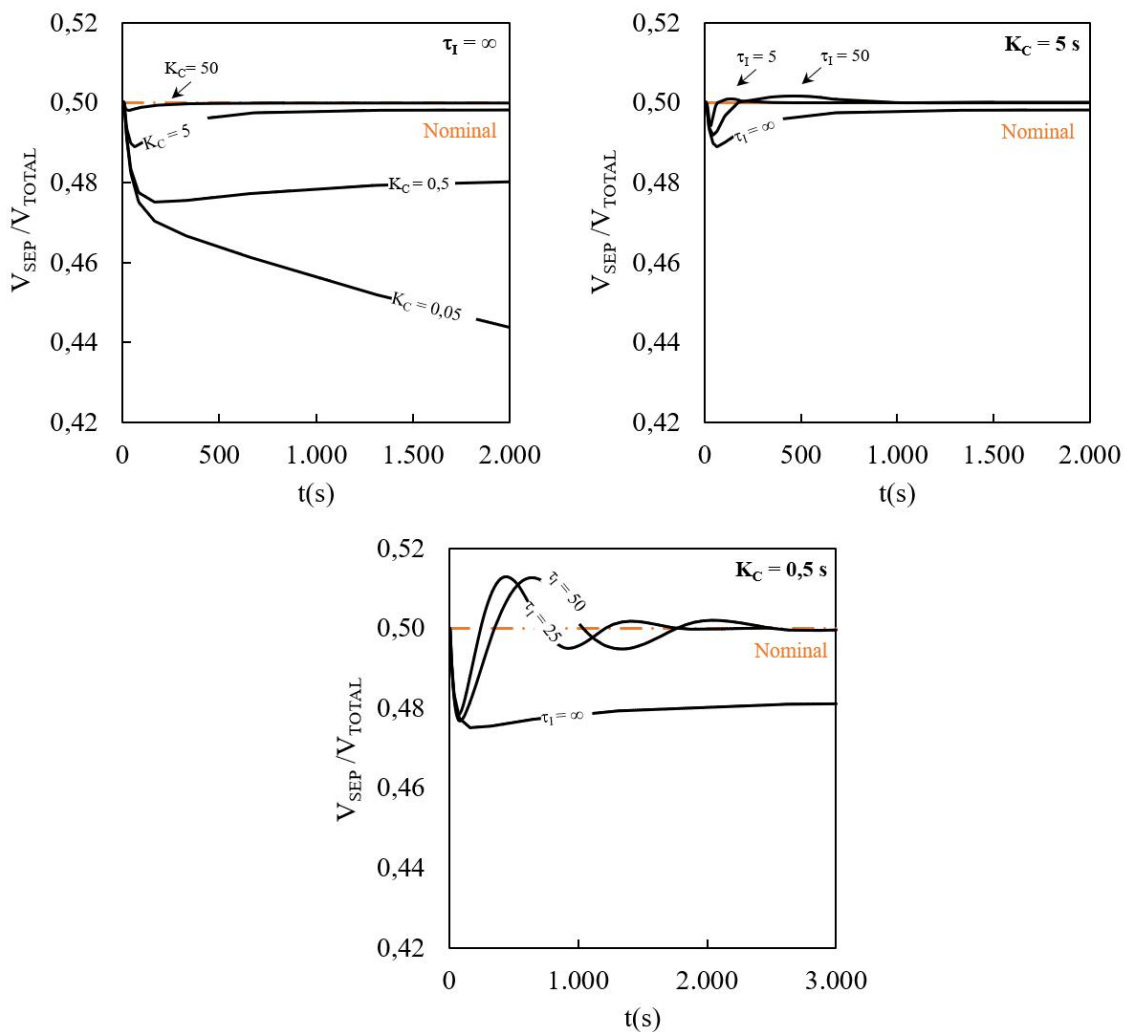


Figura 4.30: Sintonias avaliadas para o LC.

Com o LC configurado, o próximo passo foi avaliar o desempenho do controle de pressão (PC). Inicialmente foi admitido apenas o termo proporcional. O primeiro gráfico da Figura 4.31 ilustra o resultado obtido para o controlador ganho puro com  $K_C = \{0,05, 0,5, 5, 50\}$ . Pelo mesmo critério adotado na sintonia do LC, foi escolhido um ganho de 0,5 e valores relativamente elevados de constante de tempo integral com objetivo de flexibilizar o controle. O segundo gráfico ilustra o desempenho para a configuração do PC com  $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = \{5s, 50s\}$ . Para ambos valores de  $\tau_I$  a pressão estabilizou após 1000 s. Para constantes de tempo inferiores a 5 s o offset é eliminado rapidamente, gerando, por outro lado, um controle mais agressivo. A configuração adotada para o PC foi  $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = 5$  s.

As sintonias avaliadas para o  $TC_{resf}$  estão apresentadas na Figura 4.32. O primeiro gráfico ilustra o resultado obtido para um controlador ganho puro com  $K_C = \{0,05, 0,5, 5\}$ . A ação integral foi avaliada para  $K_C = 0,5$  com  $\tau_I = \{5s, 25s, 50s\}$  e os resultados estão no segundo gráfico. Constantes de tempo inferiores a 5s resultaram em ações de controle agressivas. A sintonia escolhida para o  $TC_{resf}$  foi  $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = 25$  s. A Figura 4.33 apresenta o resultado de 4 sintonias para o FC. Como a vazão é uma variável que influencia sensivelmente todas as variáveis do processo, elegeu-se a configuração capaz de estabilizar rapidamente seu valor até o set-point ( $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = 25s$ ). Finalmente a Figura 4.34 ilustra a avaliação da malha  $TC_{aqu}$  como as demais já sintonizadas e em modo automático. Na primeira figura está a resposta para um controlador ganho puro evidenciando a permanência do offset. Na outra figura incorporou-se ação integral com  $\tau_I = \{5s, 50s\}$ . A sintonia escolhida foi  $K_C = 0,05$  e  $\tau_I = 5s$

A Tabela 4.16 apresenta a sintonia final obtida a partir das avaliações anteriores. Note que não foram consideradas ações derivativas e nem filtros de primeiro ordem em série com ação de controle. A sintonia do LC foi diferente da escolhida inicial-

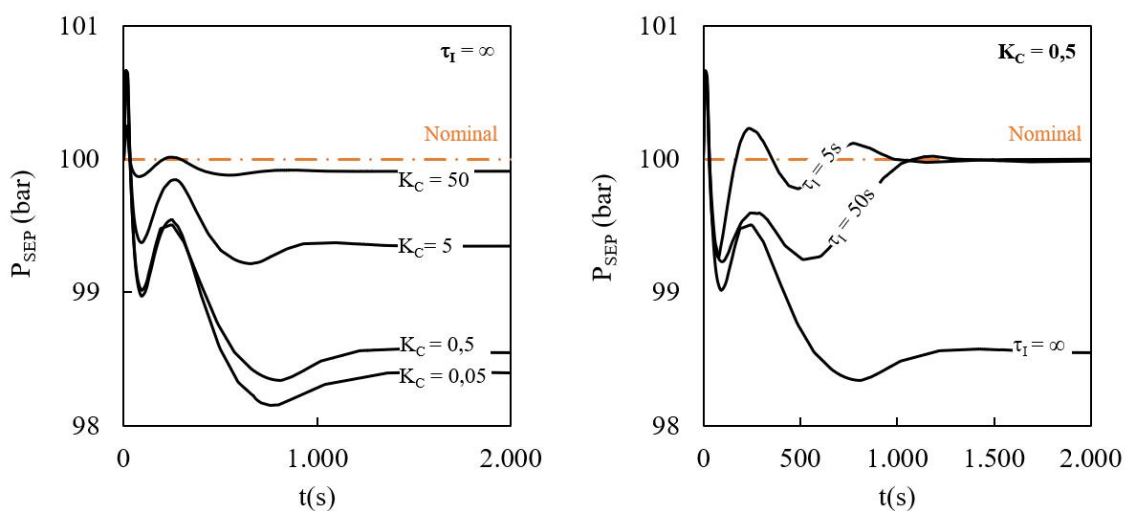


Figura 4.31: Sintonias avaliadas para o PC.

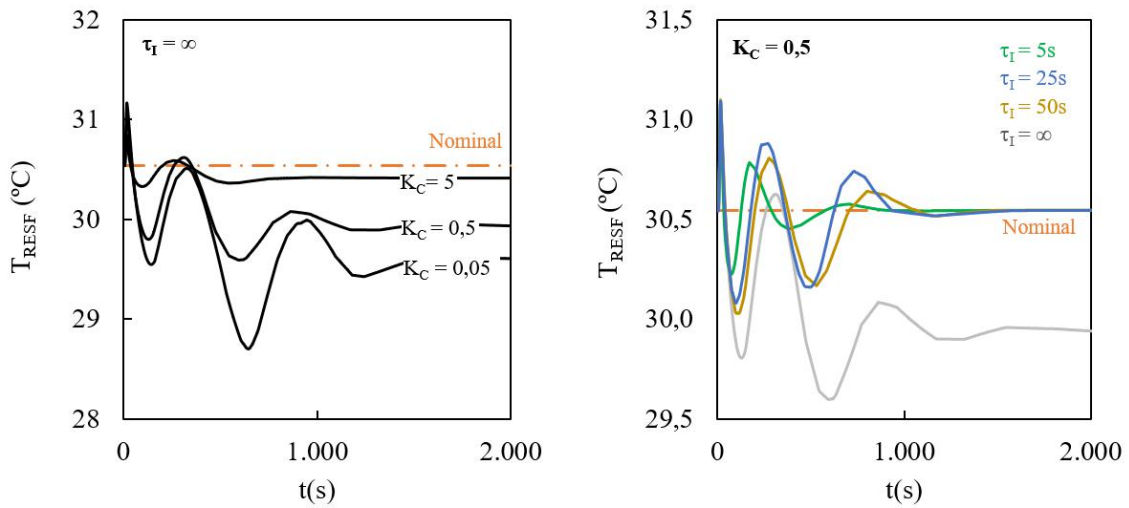


Figura 4.32: Sintonias avaliadas para o  $TC_{resf}$ .

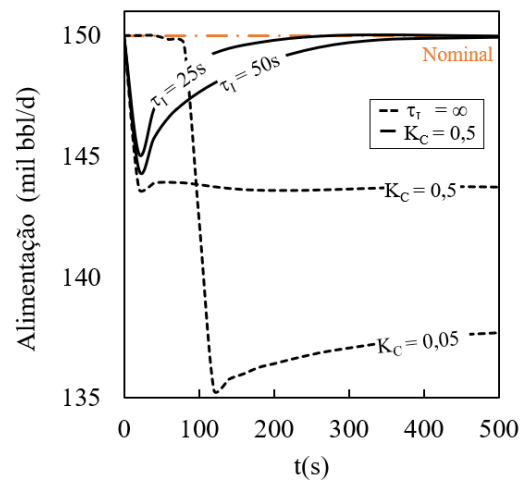


Figura 4.33: Sintonias avaliadas para o FC.

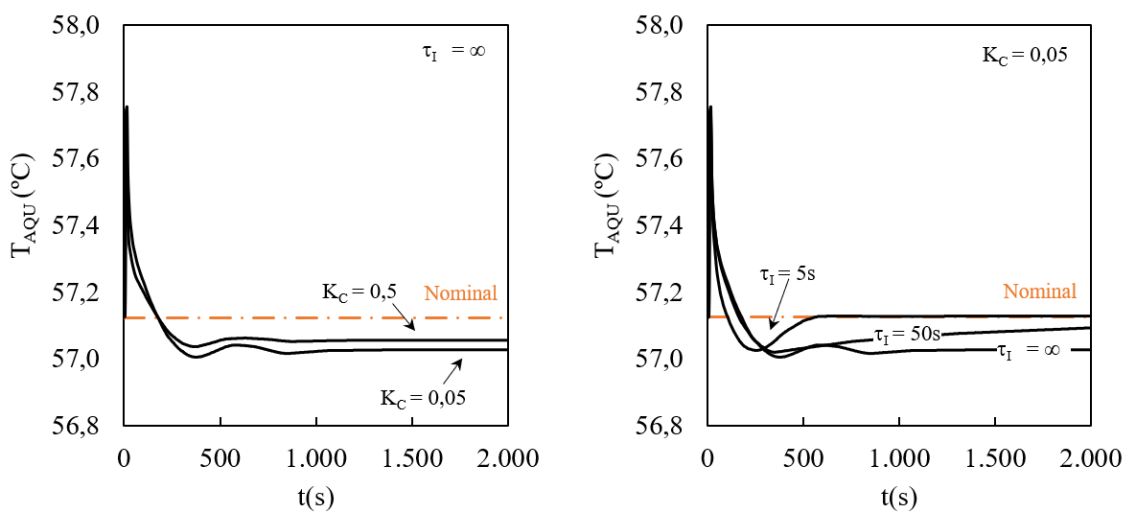


Figura 4.34: Sintonias avaliadas para o  $TC_{aqu}$ .

mente  $K_C = 0,5$  e  $\tau_I = 25s$ . Optou-se por uma sintonia mais agressiva ( $K_C = 5$  e  $\tau_I = 5s$ ) após terem sido observadas dinâmicas instáveis com a sintonia inicial. Os valores da constante proporcional  $K_C$  para LC e PC, embora tenham sido tratados como valores absolutos ao longo do procedimento de sintonia, na prática são valores negativos devido à ação direta existente entre  $x_{v,T}$  e  $x_{v,F}$  com  $P_{sep}$  e  $L_{sep}$ .

Tabela 4.16: Sintonia T&E - Processo sem IE e isotérmico.

Malha	$K_C$	$\tau_I(s)$	$\tau_D(s)$	$\tau_F(s)$
FC	0,5	25	0	0
LC	-0,5	25	0	0
PC	-0,5	5	0	0
TC <sub>aqu</sub>	0,05	5	0	0
TC <sub>resf</sub>	0,5	25	0	0

## Cenário I

Para avaliar o desempenho dos controladores foi proposto um cenário em que três variáveis são perturbadas sequencialmente: a pressão  $P_{res}$ , a temperatura  $T_{res}$  e a fração molar de CO<sub>2</sub>  $z_{CO_2}$  do reservatório. A Figura 4.35 ilustra as perturbações impostas em cada uma das variáveis. A pressão do reservatório sofreu uma perturbação oscilatória com amplitude de 10 bar, período de aproximadamente 50 s e duração total de 125 s. Ao final da perturbação a pressão do reservatório retornou para sua condição nominal de 150 bar. A temperatura do reservatório sofreu um redução em torno de 130 s, logo após o fim da oscilação da pressão. Em seguida ocorreu um ligeiro aumento resultando em um queda de temperatura global de 5°C em 250 s. A composição de CO<sub>2</sub> sofreu uma redução a partir de 350 s. Para os demais componentes considerou-se a mesma proporção molar da condição nominal. Optou-se por uma redução suave no teor de CO<sub>2</sub> até 70% seguida de um leve aumento estabilizando em 72% quando  $t = 625s$ .

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam a resposta dinâmica do processo para ambas as sintonias. A vazão volumétrica foi significativamente afetada pela oscilação da pressão do reservatório. Quanto menor a pressão no reservatório, menor o gradiente de pressão através da válvula e, conseqüentemente, menor a vazão. Essa relação entre pressão e vazão é instantânea, a não ser pela atuação do controlador FC que, ao perceber a alteração da vazão, passa a atuar na abertura da válvula de despressurização. Foram obtidos valores de pressão mais extremos na sintonia IMC em relação à sintonia T&E já que atuação na abertura da válvula  $x_v$  foi mais agressiva na sintonia T&E. A redução da temperatura e do teor de CO<sub>2</sub> no reservatório afetaram marginalmente a vazão volumétrica. A pressão no vaso separador foi afetada

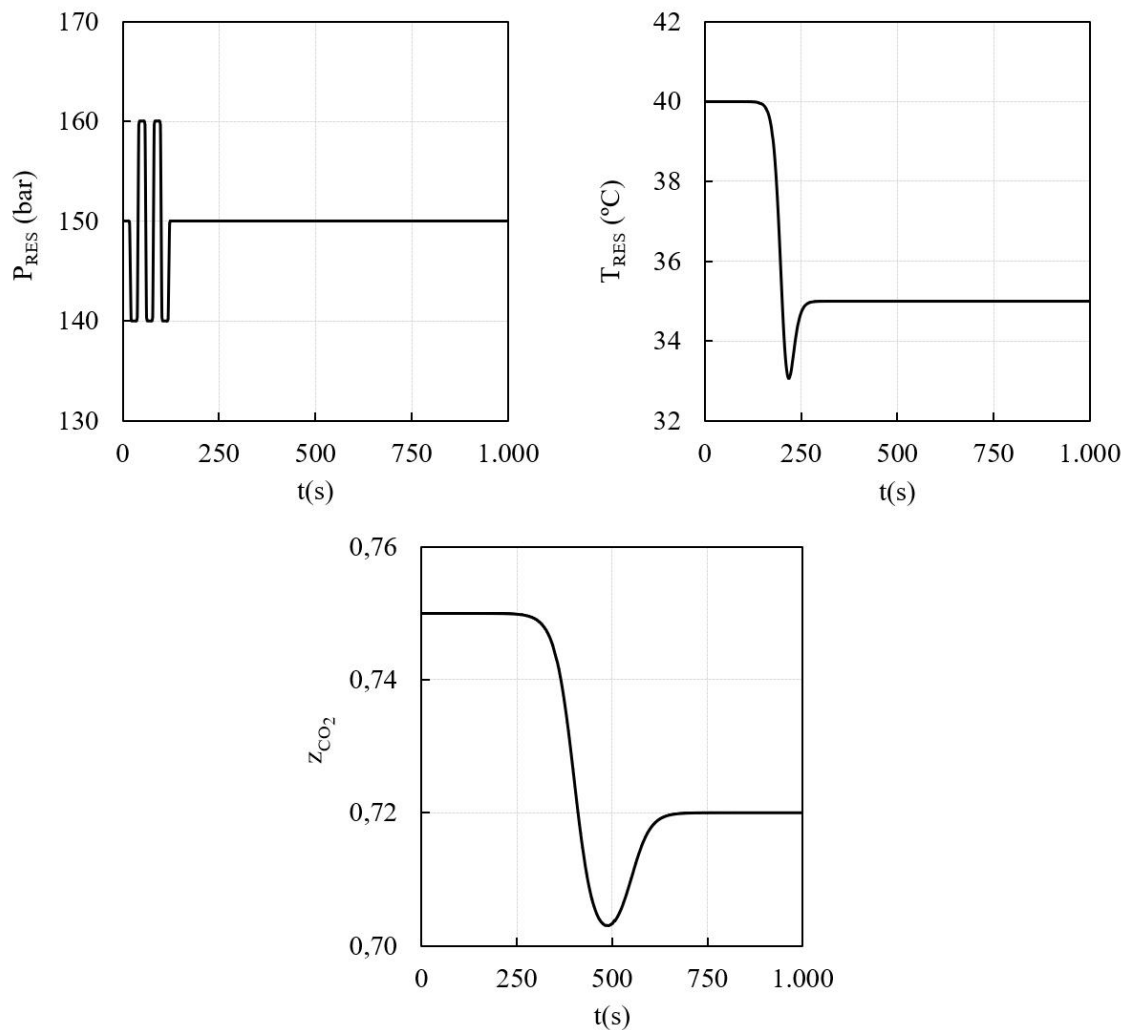


Figura 4.35: Cenário de Perturbação (I).

pela mudança em  $P_{res}$  mas também pela redução de  $T_{res}$  e  $z_{CO_2}$ . A diferença entre as duas sintonias foi mais evidente para  $P_{res}$ . A sintonia IMC foi capaz de limitar o valor de  $P_{sep}$ , na maior parte do tempo, abaixo daquele observado na sintonia T&E. Isso ocorreu às custas de uma atuação mais agressiva na válvula de topo. A ação do controlador foi manter a válvula de topo totalmente aberta (saturada) por alguns minutos a fim de rejeitar a perturbação. A sintonia T&E, apesar de apresentar uma dinâmica menos agressiva, também apresentou saturação de  $x_{v,T}$ . Como visto nas respostas em malha aberta (Seção 4.3), a abertura da válvula de topo possui pouca influência sobre a pressão no interior do vaso. Uma alternativa a  $x_{v,T}$ , seria a atuação na velocidade de rotação da bomba.

A sintonia IMC também se mostrou superior ao se avaliar o controle de nível. A sintonia T&E apresentou uma atuação mais agressiva sobre  $x_{v,T}$ , mesmo assim o desvio do nível foi superior em relação à sintonia IMC. Isso pode ser explicado pelo bom desempenho do controle de pressão obtido na sintonia IMC, já que a pressão é capaz de afetar significativamente o nível. O desempenho da sintonia

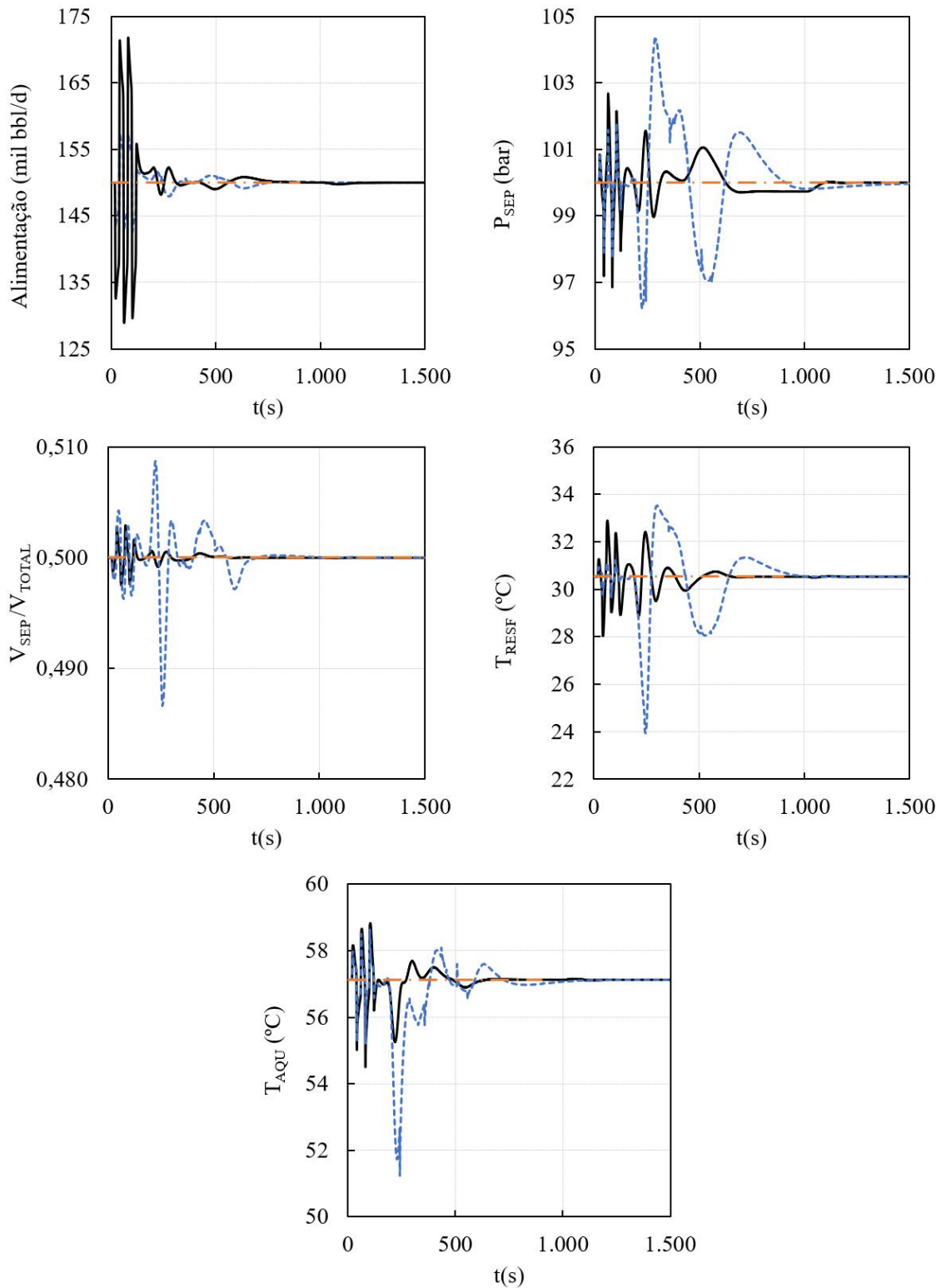


Figura 4.36: Dinâmica do processo sem IE e isotérmico sujeito ao Cenário de Perturbação (I). Sintonia IMC (—) e T&E (---).

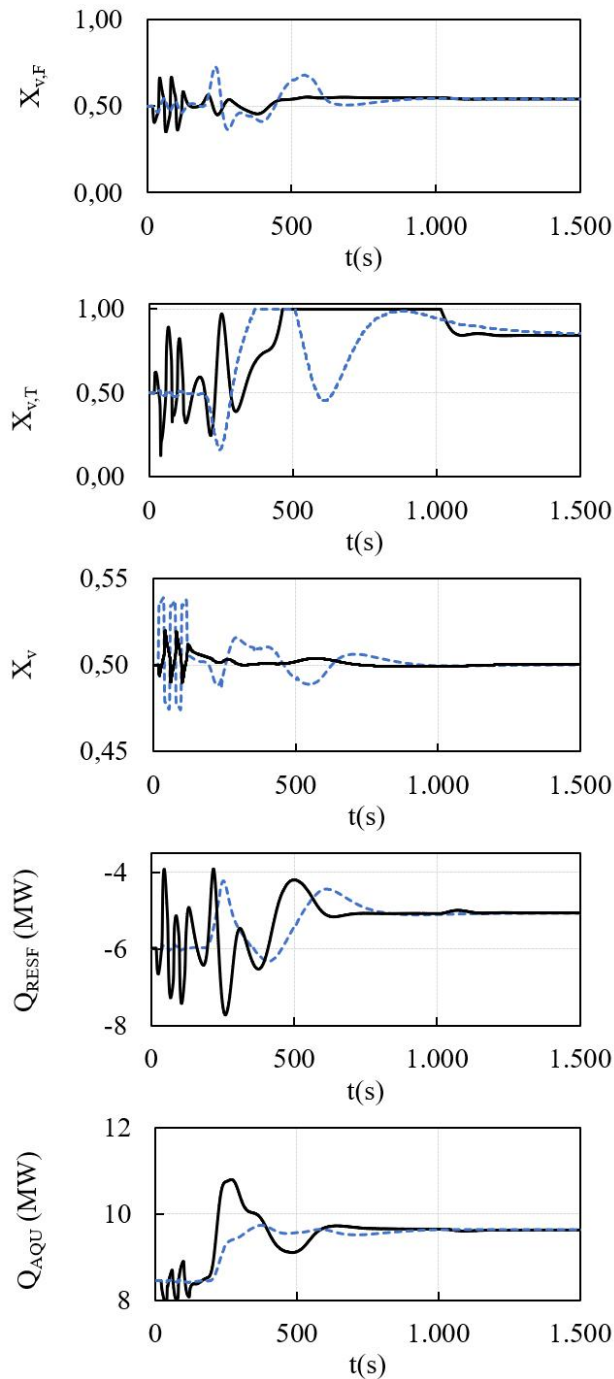


Figura 4.37: Atuação das variáveis manipuladas para o processo sem IE e isotérmico sujeito ao Cenário de Perturbação (I). Sintonia IMC (—) e T&E (— —).

IMC se mostrou superior também no controle de  $T_{aqu}$  e  $T_{resf}$ . Esse desempenho foi atribuído não só ao bom desempenho do controle de pressão mas à manipulação mais agressiva de  $Q_{aqc}$  e  $Q_{resf}$ . Por outro lado, a manutenção da carga térmica do aquecedor em um valor elevado levou a um maior consumo de energia no caso da sintonia IMC.

O desempenho de controle de cada sintonia foi avaliada pelo critério IAE (*Integral Absolut Error*). A integral do erro absoluto foi calculada numericamente a partir

do somatório dos erros absolutos de 0 s a 2000 s com intervalo de 1 s ( $\delta t = 1s$ ):

$$IAE = \int_0^{\infty} |y_{SP} - y| dt \approx \sum_{i=0}^{2000} |y_{SP} - y_i| \delta t \quad (4.6)$$

A Tabela 4.17 apresenta os valores obtidos. Eles confirmaram a superioridade da sintonia IMC em relação à sintonia T&E. Apenas a malha FC apresentou desempenho inferior para sintonia IMC.

Tabela 4.17: Desempenho de Controle no Cenário (I).

Malha	IAE		
	IMC	T&D	unidade
FC	5,93.10 <sup>-1</sup>	2,74.10 <sup>-1</sup>	mil bpd.h <sup>-1</sup>
LC	6,65.10 <sup>-5</sup>	4,19.10 <sup>-4</sup>	h <sup>-1</sup>
PC	1,28.10 <sup>-1</sup>	3,53.10 <sup>-1</sup>	bar.h <sup>-1</sup>
TC <sub>aqu</sub>	6,69.10 <sup>-2</sup>	1,55.10 <sup>-1</sup>	°C.h <sup>-1</sup>
TC <sub>resf</sub>	9,50.10 <sup>-2</sup>	3,07.10 <sup>-1</sup>	°C.h <sup>-1</sup>

#### 4.4.2 Processo com Integração Energética e Adiabático

As simulações dinâmicas em malha aberta apresentadas na Seção 4.3 desprezaram a dinâmica da temperatura no interior do vaso separador. Já os cenários de controle apresentados na Seção 4.4, além da consideração isotérmica, se limitaram à análise do processo sem integração energética apenas. Nesta seção o foco da análise foi o controle do processo com integração energética e adiabático. Duas estratégias de controle foram propostas para regularizar o processo nos cenários de perturbação. A primeira abordagem, similar àquela empregada anteriormente, é constituída por cinco controladores do tipo PID em um esquema multimalhas clássico projetados pelo método IMC. A única diferença é que  $T_{sep}$  passa a ser a variável controlada e não mais  $T_{aqu}$ . Na segunda abordagem buscou-se avaliar o desempenho de um controlador multivariável frente ao controle clássico, tendo sido implementado um controlador MPC. As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam os P&IDs para cada uma dessas estratégias de controle. Note que na abordagem MPC o controle de nível foi realizado por uma malha PID independente, devido a sua característica integradora.

Para se alcançar esses resultados o modelo da planta de separação submarina elaborado no EMSO foi acoplado ao ambiente Simulink do Matlab através de uma *s-function*. Os sinais de entrada e saída da *s-function* corresponderam às variáveis manipuladas e controladas do processo, respectivamente. As ferramentas de controle



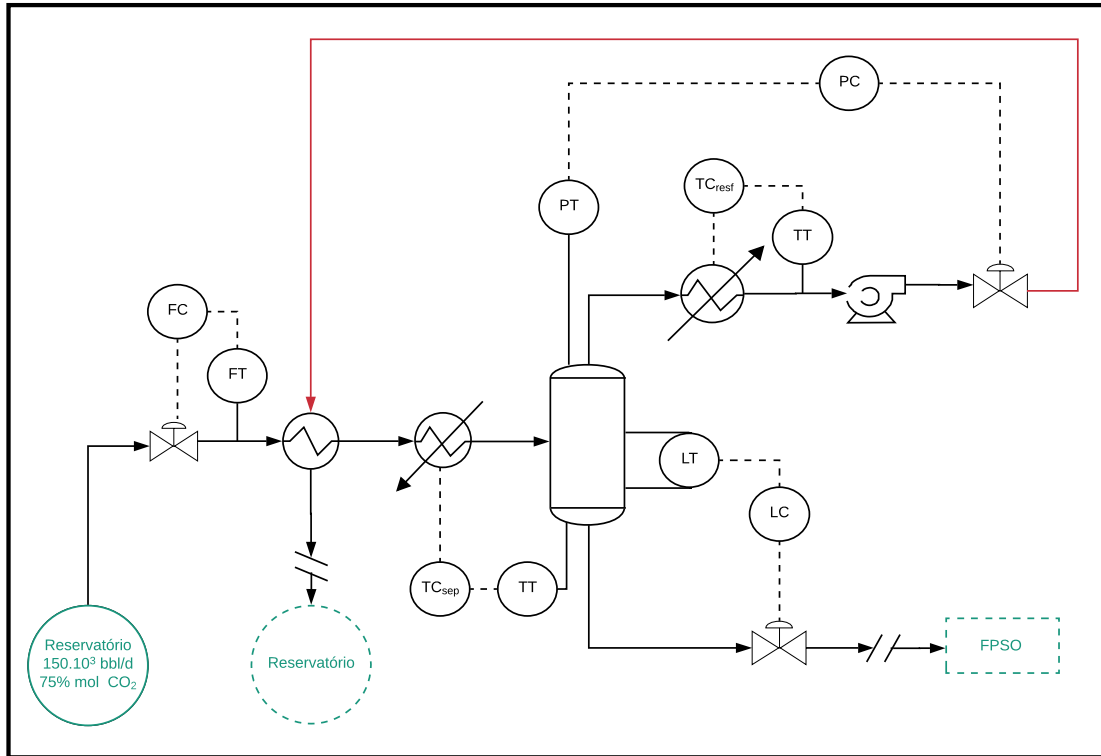


Figura 4.38: P&ID Processo de Separação Submarina de CO<sub>2</sub> com Integração Energética e Adiabático. Malhas de controle PID.

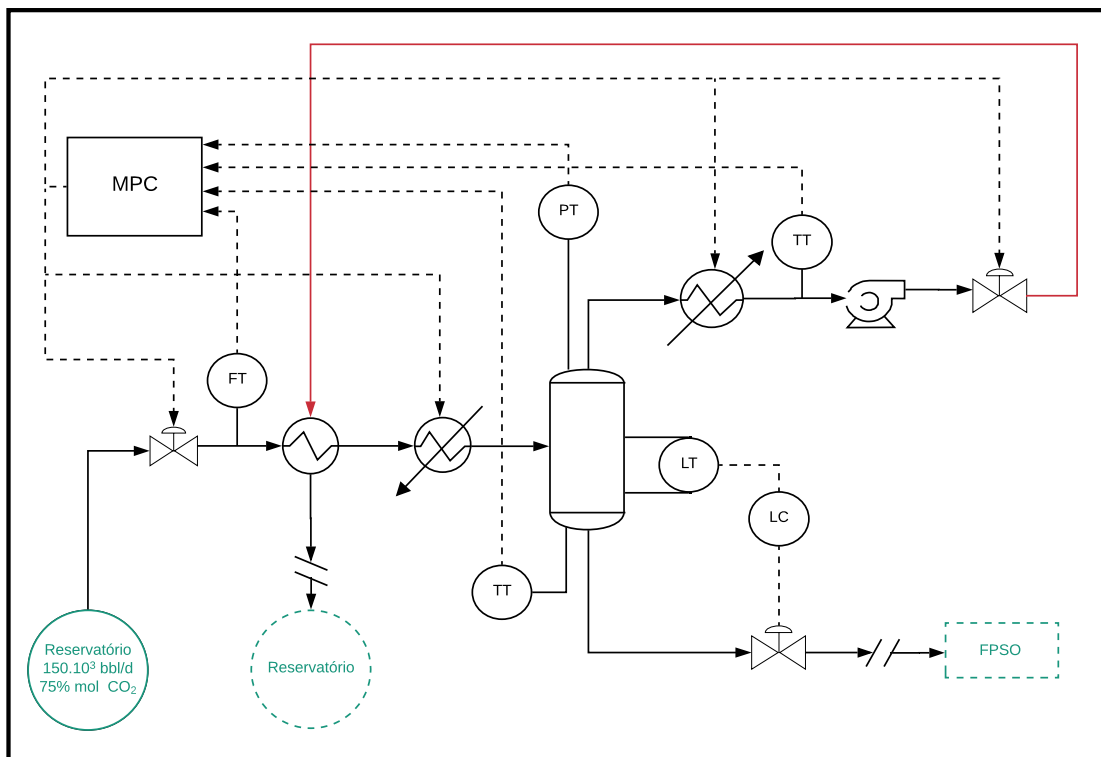


Figura 4.39: P&ID Processo de Separação Submarina de CO<sub>2</sub> com Integração Energética e Adiabático. Malha PID para LC + Controlar Preditivo.

pré-existentes no Matlab foram utilizadas para implementar tanto o controle PID como o MPC.

Inicialmente avaliou-se a dinâmica das variáveis controladas em malha aberta. A dinâmica observada nos cenários de perturbação nas variáveis manipuladas, apresentou um comportamento similar àquele apresentado na Seção 4.3. As respostas dinâmicas diferiram daquelas apresentadas nas Figuras 4.21 e 4.22, principalmente para a temperatura do resfriador quando a carga térmica do aquecedor é alterada. Isso ocorre, obviamente, devido à inclusão da dinâmica da temperatura no vaso separador. Essas respostas também serviram para realizar a identificação processo. Os modelos obtidos foram empregados tanto na sintonia dos controladores através do método IMC como na configuração do modelo interno do MPC. Diferentemente do processo de tratamento das variáveis empregados na Seção 4.4, onde as variáveis de entrada  $u$  e saída  $y$  foram previamente normalizadas gerando  $\bar{u}$  e  $\bar{y}$  e uma função de transferência normalizada  $\bar{G}(s)$ , agora as variáveis não foram normalizadas. Isso ocorreu porque o controlador MPC foi configurado para lidar com os valores originais das variáveis e, portanto, precisa das funções de transferência na sua forma original,  $G(s)$ . As funções de transferência relacionando cada variável controlada a cada variável manipulada estão apresentadas na matriz da Figura 4.40. As unidades de medida de cada variável estão de acordo com aquelas apresentadas na Tabela 4.14 porém agora as variáveis não estão mais normalizadas no intervalo  $[0,1]$ . Esse conjunto de 25 funções de transferência está pronto para ser empregado na implementação do MPC. Na estratégia PID apenas as funções localizadas na diagonal principal da matriz são necessários para sintonia. Como cada controlador PID foi projetado para lidar com as variáveis de processo normalizadas no intervalo  $[0,1]$ , foi necessário obter a forma normalizada dessas funções de transferência. As funções normalizadas,  $\bar{G}(s)$ , podem ser obtidas por:

$$\bar{G}(s) = G(s) \left( \frac{u_{max} - u_{min}}{y_{max} - y_{min}} \right) \quad (4.7)$$

em que os valores máximo e mínimo das variáveis são os mesmos apresentados na Tabela 4.14.

O método IMC foi empregado para sintonizar cada uma das cinco malhas de controle, ver Apêndice C. A Tabela 4.18 apresenta a sintonia obtida bem como a função de transferência normalizada para cada controlador. Os parâmetros de sintonia do controle preditivo foram determinados com auxílio do MPC *Designer* do Matlab (BEMPORAD *et al.*, 2010).

	$x_{v,F}$	$x_{v,T}$	$Q_{aqu}$	$Q_{resf}$	$x_v$
$L_{sep}(s)$	$\frac{-0,41}{59,3s+1}$	$\frac{-0,09}{154,2s+1}$	$\frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{s}$	$\frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{s}$	$\frac{1,2 \cdot 10^{-3}(224,4s+1)}{s(15,4s+1)}$
$P_{sep}(s)$	$\frac{-20,5}{18,8s+1}$	$\frac{-2,1(32,11s+1)}{(9,6s+1)(13,6s+1)}$	$\frac{0,92(2,9 \cdot 10^{-3}s^2+90s+1)}{(297,4s^2+31,7s+1)(87,9s+1)}$	$\frac{1,9}{21,7s+1}$	$\frac{35,4}{23,8s+1}$
$T_{sep}(s)$	$\frac{-9,9(23s+1)}{388,5s^2+27,8s+1}$	$\frac{1,6(-78,1s+1)(4,5s+1)}{(109s^2+15s+1)(22,1s+1)}$	$\frac{2,94}{11,11s+1}$	$\frac{7,6s+1}{124,8s^2+22,4s+1}$	$\frac{-17,3}{19,3s+1}$
$T_{resf}(s)$	$\frac{-10,8}{19,2s+1}$	$\frac{5,1(180s^2+18s+1)}{(18s+1)(9s+1)(1,6s+1)}$	$\frac{0,83(100,8s+1)}{(5,8s+1)(185,3s+1)}$	$\frac{1,8}{14,9s+1}$	$\frac{14,4(155s+1)}{(31,7s+1)(98,7s+1)}$
$F_{alim}(s)$	$\frac{26,2}{18,3s+1}$	$\frac{3(23s+1)}{99s^2+13,5s+11}$	$\frac{1,5(368,2s+1)}{(498,5s+1)(5,3s+1)}$	$\frac{-2,6}{23,4s+1}$	$\frac{242,3(25,16s+1)}{(19,3s+1)(0,02s+1)}$

Figura 4.40: Modelos identificados para o processo com IE e adiabático.

Para cada cenário de perturbação foram identificados os modelos lineares que representam a resposta dinâmica das variáveis controladas em relação à variável de perturbação e com essa informação o MPC foi sintonizado através de simulações da planta linearizada para diversos conjuntos de parâmetros de sintonia. Este procedimento foi realizado até se encontrar um conjunto tal que garantisse eliminação de offset e robustez. A mesma sintonia obtida na planta linear foi empregada na planta não linear, modelado no EMSO.

Tabela 4.18: Sintonia IMC - Processo com IE e adiabático ( $\lambda = 10s$ ).

Malha	$G(s)$	$K_C$	$\tau_I(s)$	$\tau_D(s)$	$\beta_F(s)$
LC	$\frac{-0,41}{59,3s+1}(1)$	-14,3	59,3	0	0
PC	$\frac{-2,1(32,11s+1)}{(9,6s+1)(13,6s+1)}(0,025)$	-44,3	23,2	5,6	32,11
TC <sub>sep</sub>	$\frac{2,94}{11,11s+1}(0,31)$	1,2	11,1	0	0
TC <sub>resf</sub>	$\frac{1,8}{14,9s+1}(0,25)$	3,4	14,9	0	0
FC	$\frac{242,3(25,16s+1)}{(19,3s+1)(0,02s+1)}(0,01)$	0,8	19,3	0,02	25,16

## Cenário II

Neste primeiro cenário o sistema é sujeito a uma depressurização do reservatório no tempo,  $t = 20$  s, reduzindo a pressão subitamente de 150 bar para 140 bar, de acordo com a Figura 4.41. O desempenho das estratégias de controle proposta foram confrontados. A Figura 4.42 ilustra a resposta dinâmica das variáveis controladas enquanto a Figura 4.43 ilustra a ação de controle.

Antes de analisar o comportamento do sistema em malha fechada, realiza-se uma breve discussão dos efeitos observados em malha aberta. O principal efeito esperado em um cenário de depressurização no reservatório é a redução da vazão que entra

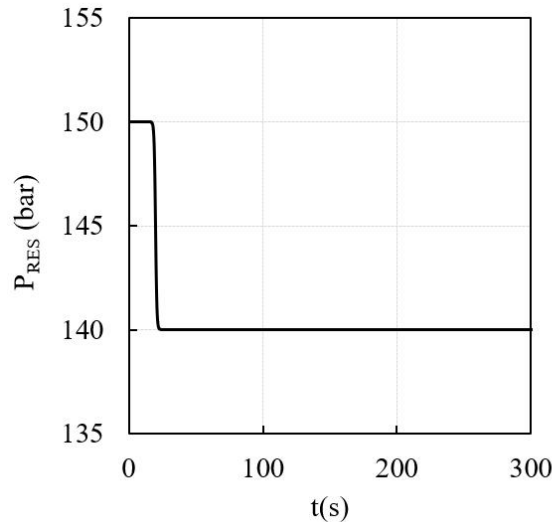


Figura 4.41: Cenário de Perturbação II

no vaso separador. Nas simulações realizadas em malha aberta (não apresentadas aqui) a redução da pressão para 140 bar leva o sistema para uma nova condição estacionária com vazão volumétrica de  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $138 \times 10^3 \text{ bpd}$ ), uma redução significativa de  $0,02 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $12 \times 10^3 \text{ bpd}$ ). Embora seja intuitivo supor que ocorra uma mudança relevante na condição de equilíbrio no reservatório, isto não ocorre. A composição das fases e a proporção entre elas se mantêm praticamente inalteradas com a redução da pressão. Isto ocorre porque, na condição de reservatório, o sistema se encontra na região de imiscibilidade entre a fase rica em  $\text{CO}_2$  e a fase oleosa, e nessa região a pressão possui pouca influência sobre a condição de equilíbrio. Com uma menor vazão, a pressão e o nível no interior do vaso tendem a reduzir. As vazões das correntes de topo e de fundo também diminuem e o sistema se estabiliza em um novo estado estacionário em torno de 500 s. Um efeito secundário observado é a elevação da temperatura na entrada do vaso separador. Como a carga térmica do aquecedor se mantém a mesma, a menor vazão passando através do trocador proporciona uma maior temperatura na sua saída. Tanto a elevação da temperatura como a redução de pressão no vaso separador são efeitos não desejados, já que podem reduzir a densidade da corrente rica em  $\text{CO}_2$  na sucção da bomba de injeção, prejudicando seu desempenho. Entretanto o efeito final observado foi um aumento na densidade desta corrente. Isso se explica pelo fato da vazão da corrente rica em  $\text{CO}_2$  ter sido reduzida, devido à menor pressão no interior do vaso. Como a carga térmica do resfriador permaneceu constante, a temperatura na sua saída foi menor em relação à condição nominal, mesmo com uma temperatura maior na alimentação.

Neste cenário o sistema de controle deve priorizar a estabilização da vazão volumétrica, levando-a para a sua condição nominal. Quanto mais rápida for a atuação sobre a vazão, menor será o impacto sobre as demais variáveis do processo. Comparando-se o desempenho de ambas estratégias de controle, é possível identifi-

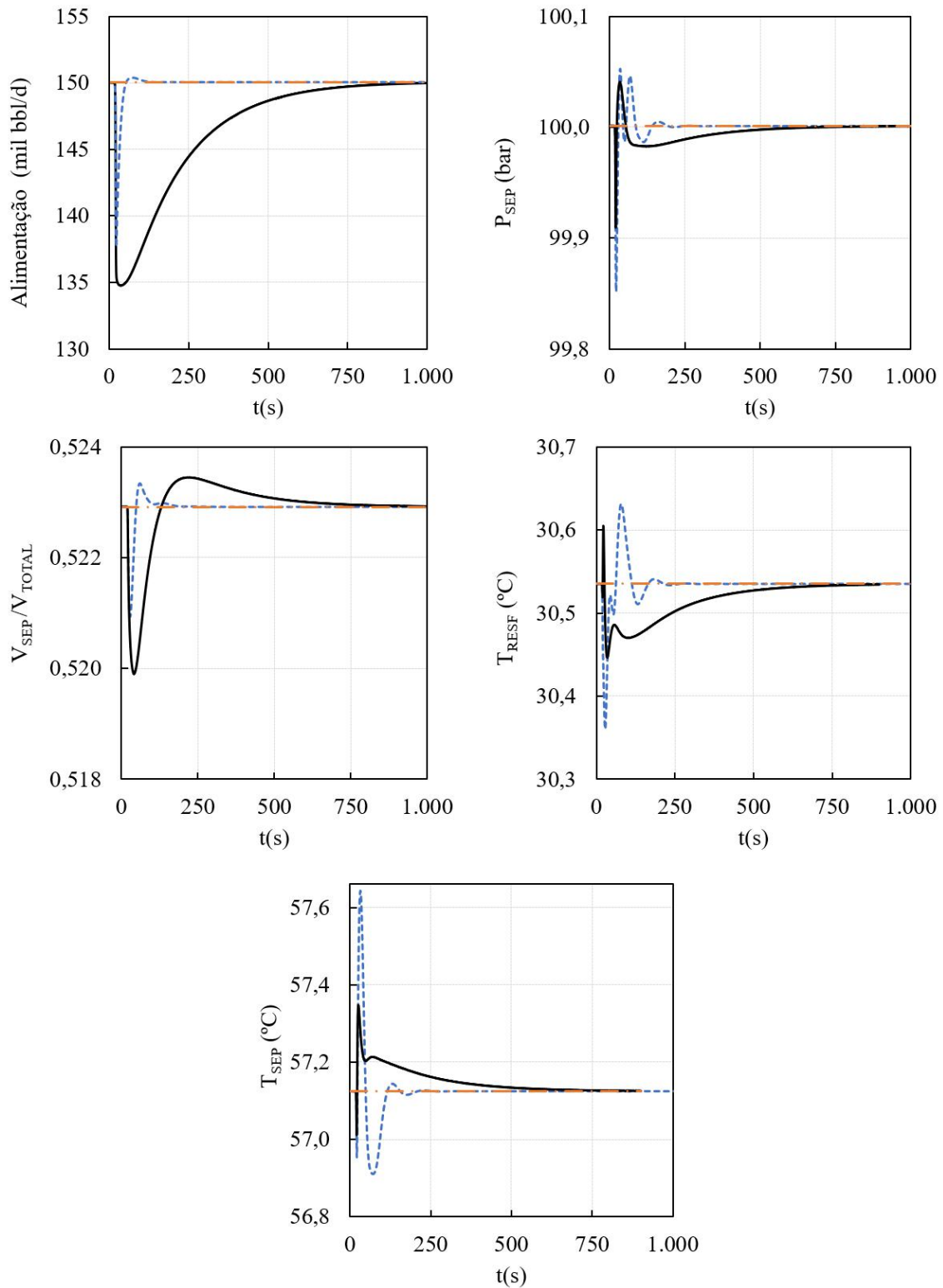


Figura 4.42: Dinâmica do processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (II). MPC(—), PID/IMC ( - - ) e set-point ( - - ).

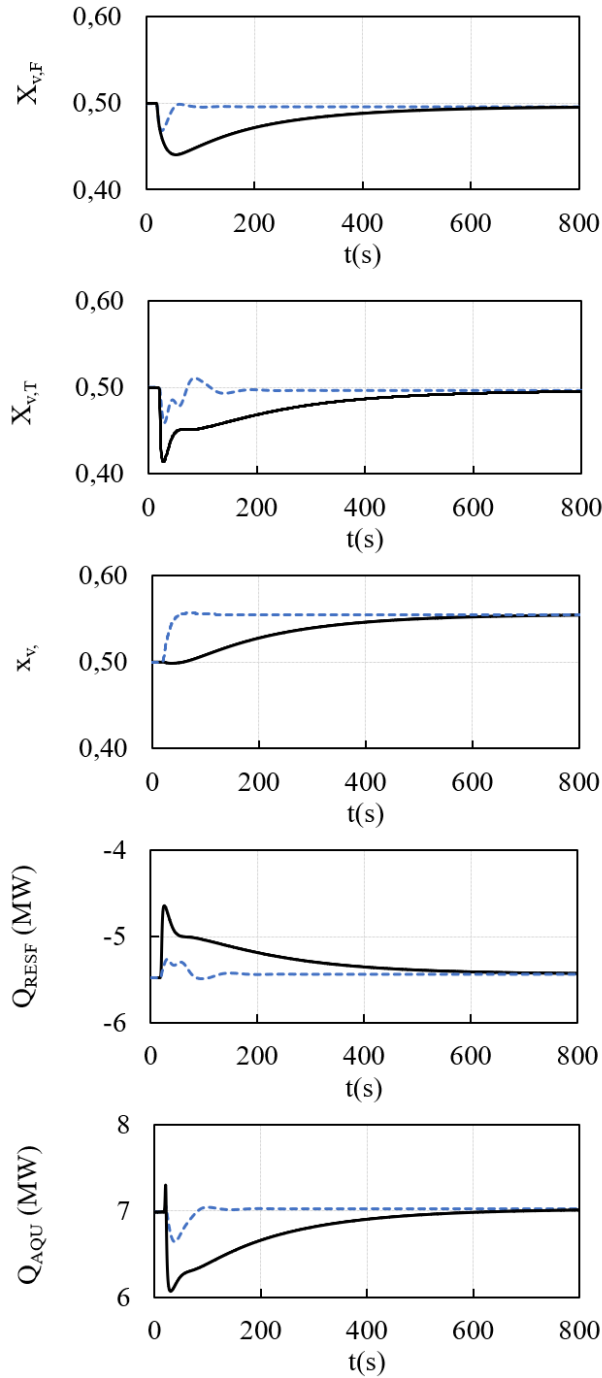


Figura 4.43: Atuação das variáveis manipuladas para o processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (II). MPC (—) e PID/IMC (---).

car que o controlador MPC foi inferior em relação à estratégia PID, principalmente em relação à vazão volumétrica. O controlador PID foi capaz atuar rapidamente na abertura da válvula de despressurização estabilizando a vazão em torno de 100 s. O controlador MPC teve uma atuação mais conservadora em  $x_v$ , estabilizando a vazão apenas em torno de 750 s. A superioridade do controlador PID ocorreu mesmo em sintonias mais agressivas para o MPC, em que o controle de vazão foi priorizado. Este fato foi atribuído à habilidade do controlador PID lidar com dinâmicas

contendo resposta inversa. A implementação de um filtro de primeira ordem em série com a ação de controle PID, como sugerido por RIVERA (1999), foi capaz de compensar a resposta inversa observada entre  $x_v$  e  $F_{alim}$ , levando a um melhor desempenho quando comparado ao controlador MPC. A sintonia do MPC foi realizada a partir de simulações em que o modelo da planta foi idêntico ao modelo linear do controlador. O desempenho observado para  $F_{alim}$  durante o processo de sintonia foi superior em relação às simulações com modelo não linear. Este fato sugere que a característica não linear da planta possui grande influência sobre o desempenho do controlador MPC linear e a implementação de um MPC não linear poderia melhorar consideravelmente o desempenho do controlador.

Ambas as estratégias foram capazes de estabilizar o processo frente à perturbação na pressão do reservatório. Note que o estado final do sistema é idêntico ao da condição nominal, exceto pela maior abertura da válvula de despressurização. Apesar da atuação mais lenta, o controlador MPC foi capaz de levar o processo para a condição estacionária por um caminho dinâmico de maior eficiência energética, já que as cargas térmicas tanto do aquecedor quanto do resfriador, foram menores.

### Cenário III

No cenário II o sistema foi sujeito a uma redução da temperatura do reservatório no tempo,  $t = 20$  s, de acordo com a Figura 4.44. Os desempenhos das estratégias de controle proposta foram confrontados. A Figura 4.45 ilustra a resposta dinâmica das variáveis controladas, enquanto a Figura 4.46 ilustra a ação de controle.

Assim como realizado no cenário II, antes de abordar o desempenho dos sistemas de controle, foi feita uma análise do comportamento do sistema em malha aberta.

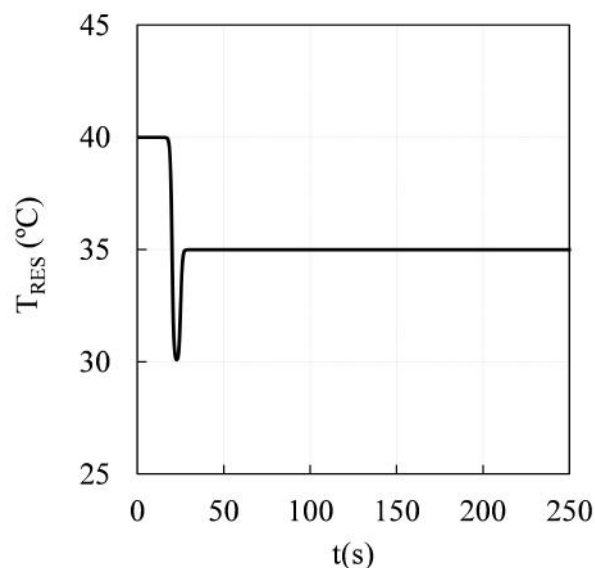


Figura 4.44: Cenário de Perturbação III.



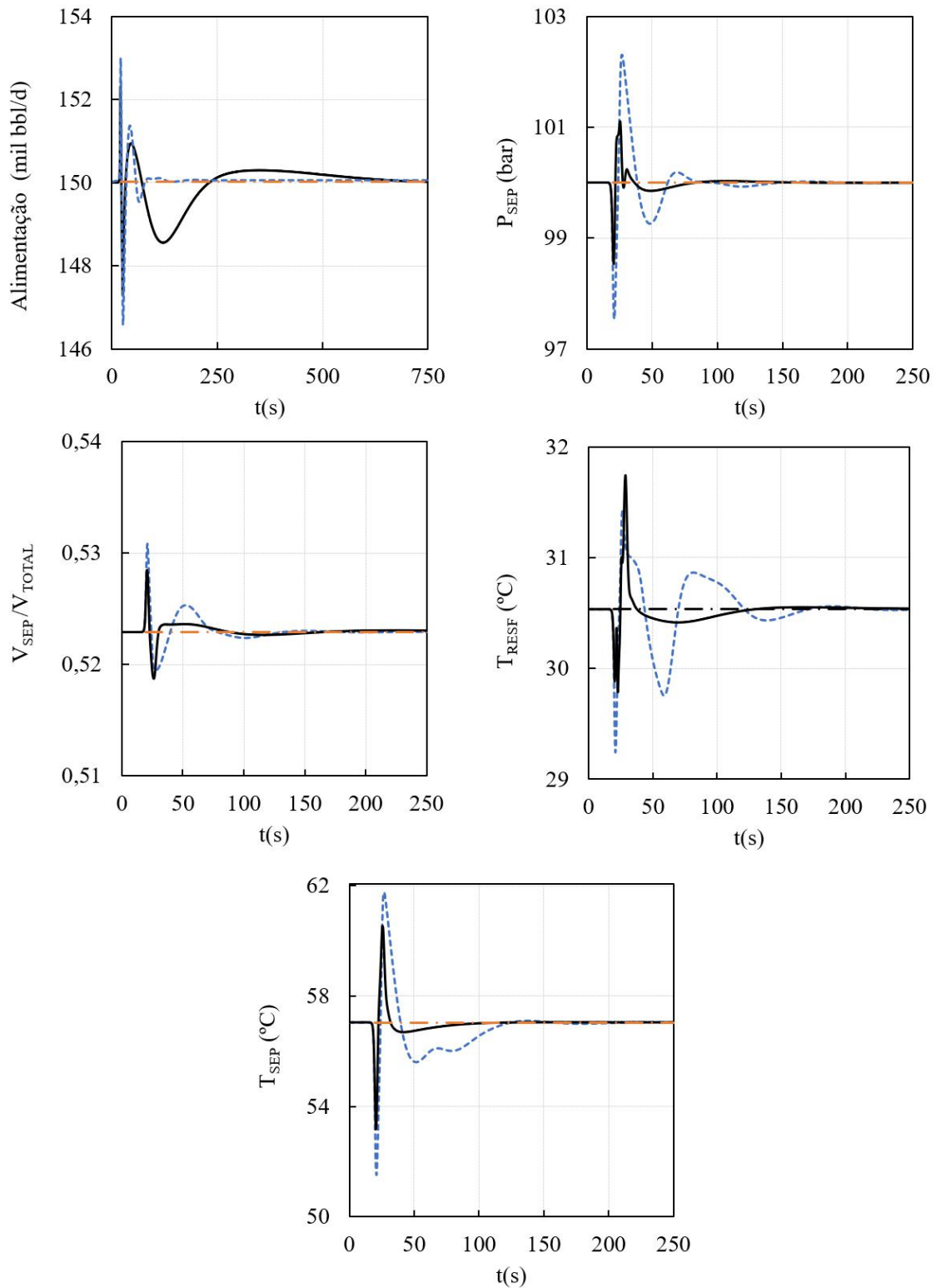


Figura 4.45: Dinâmica do Processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (III). MPC(—), PID/IMC ( - - ) e set-point ( - - ).

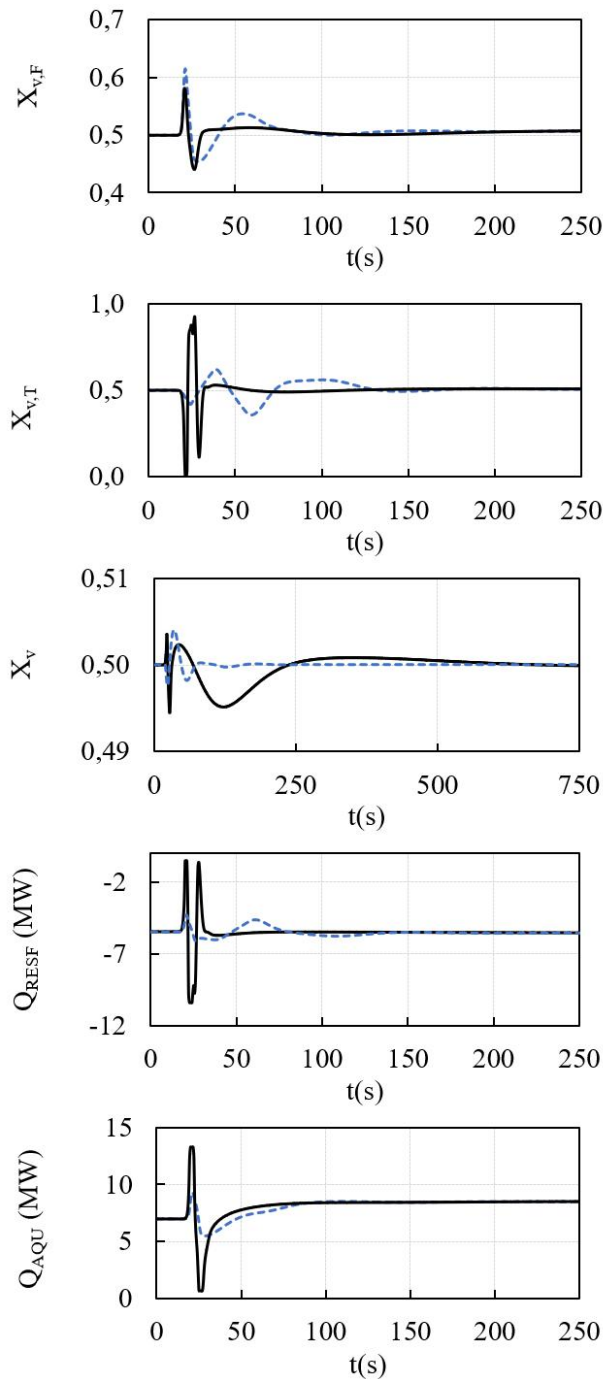


Figura 4.46: Atuação das variáveis manipuladas para o processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (III). MPC (—) e PID/IMC (— —).

Embora a redução de temperatura não tenha tanta influência sobre o equilíbrio de fases na condição de reservatório, a corrente de alimentação do vaso separador tem sua condição de equilíbrio consideravelmente afetada. Como já ressaltado, na condição de reservatório a fase oleosa e a fase rica em  $\text{CO}_2$  estão em uma região de imiscibilidade onde a pressão e a temperatura possuem pouca influência. Na alimentação do vaso separador, o sistema encontra-se sob uma pressão menor e a redução da temperatura acaba por aumentar a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na fase oleosa,

reduzindo a fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$ . O efeito observado é a redução da pressão no interior do vaso e um incremento do nível da fase oleosa, além do resfriamento das correntes do processo. A dinâmica inicial apresenta uma oscilação nas variáveis de estado, atribuída à relação existente entre a vazão de alimentação do vaso e a pressão no seu interior. Ao reduzir a pressão do vaso, a vazão de alimentação aumenta, levando a um incremento de pressão que por sua vez reduz novamente a vazão. Apesar dessa oscilação inicial, o sistema caminha para um estado de menor temperatura, pressão e vazão de fundo, e maior nível e vazões de alimentação e de topo. Ao retirar o sistema da sua condição nominal, uma menor vazão de óleo é enviada para superfície. Esse óleo possui um maior teor de  $\text{CO}_2$  incorporado, devido à maior solubilidade do  $\text{CO}_2$  a baixas temperaturas. Este é um efeito indesejado, já que reduz a produção de óleo e passa a enviar uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  para a planta de processamento de gás na plataforma.

Neste cenário o sistema de controle deveria ser capaz de priorizar a estabilização da temperatura no interior do vaso, evitando que os demais efeitos não desejados se propaguem no sistema. Diferentemente do desempenho observado no cenário II, o controlador MPC apresentou desempenho superior em relação ao PID. Menores desvios em relação ao *set-point* e uma dinâmica menos oscilatória foram encontradas para o MPC, exceto para a vazão volumétrica. Essa superioridade foi atribuída à capacidade do MPC de controlar rapidamente a temperatura, tanto no vaso de separação como na saída do resfriador. Ao estabilizar a temperatura no interior do vaso o sistema caminha para a condição nominal de equilíbrio, o que favorece a estabilização das demais variáveis. A superioridade no controle de  $T_{resf}$  acaba por favorecer o controle de  $T_{sep}$ . Isso ocorre devido à integração energética existente. No caso do controlador PID, a oscilação observada em  $T_{resf}$ , se propaga para  $T_{sep}$ , dificultando sua estabilização.

A superioridade do MPC foi obtida às custas de uma ação de controle mais agressiva, principalmente em  $Q_{aqu}$ ,  $Q_{resf}$  e  $x_{v,T}$ . Mesmo com uma atuação mais agressiva nas cargas térmicas dos permutadores, o controlador MPC apresentou uma demanda energética similar ao PID, já que a atuação na carga térmica foi oscilatória. A atuação em  $x_{v,T}$  foi intensa, levando a válvula desde uma condição de bloqueio total a até abertura total em um curto intervalo de tempo. Essa atuação foi capaz de minimizar o desvio entre o valor da pressão e o seu *set-point*. Novamente o controlador MPC não foi capaz de controlar a vazão volumétrica de forma eficiente, apresentando uma atuação mais lenta sobre  $x_v$  quando comparada ao controlador PID. Isso ocorreu mesmo em sintonias mais agressivas onde a estabilização de  $F_{alim}$  foi priorizada. Ambas estratégias de controle foram capazes de estabilizar o processo frente a uma redução na temperatura do reservatório. O novo estado estacionário foi alcançado em torno de 200 s (3,3 min), exceto para  $F_{alim}$  no caso do controlador

MPC, onde o *set-point* foi atingido em torno de 750 s (12,5 min). O estado final do sistema é praticamente idêntico à condição nominal exceto pela carga térmica do aquecedor que aumentou de 7 MW para 8,5 MW.

#### Cenário IV

No cenário IV o sistema foi sujeito a uma redução do teor de  $\text{CO}_2$  do fluido de reservatório em  $t = 20$  s, de acordo com a Figura 4.47. Os desempenhos das estratégias de controle proposta foram confrontados. A Figura 4.48 ilustra a resposta dinâmica das variáveis controladas enquanto a Figura 4.49 ilustra a ação de controle.

A mudança da composição do reservatório é um dos distúrbios mais críticos para o desempenho do processo de separação de  $\text{CO}_2$ . A redução da fração molar global de  $\text{CO}_2$  reduz a fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$ . O ponto de orvalho  $L_1L_2$  ou o ponto bolha  $L_1V$  podem ser atingidos levando à condensação total da fase rica em  $\text{CO}_2$  ( $L_2$  ou  $V$ ). Essa é uma questão crucial, uma vez neste caso a separação entre as fases se tornaria impossível. Embora a quantidade de  $\text{CO}_2$  no reservatório esteja menor, uma maior quantidade desse gás passa a ser enviada para a superfície já que agora todo  $\text{CO}_2$  está presente na fase oleosa. Neste cenário o separador submarino perde sua utilidade e a produção de óleo torna-se limitada pela capacidade máxima de processamento da planta de gás na plataforma. Uma alternativa operacional para manter a existência da fase rica em  $\text{CO}_2$  seria através da redução da pressão e aumento da temperatura de modo a controlar a fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$  na alimentação do vaso separador. Essa ação traria, no entanto, algumas desvantagens relacionadas a uma menor vazão de produção e maior consumo energético. A depender da região do diagrama de fases que o sistema se encontre, uma outra solução seria a redução da temperatura. A região de imiscibilidade  $L_1L_2$  é ampliada

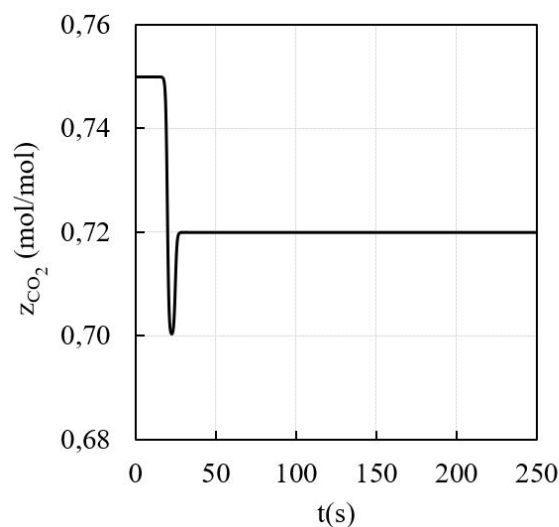


Figura 4.47: Cenário de Perturbação IV.

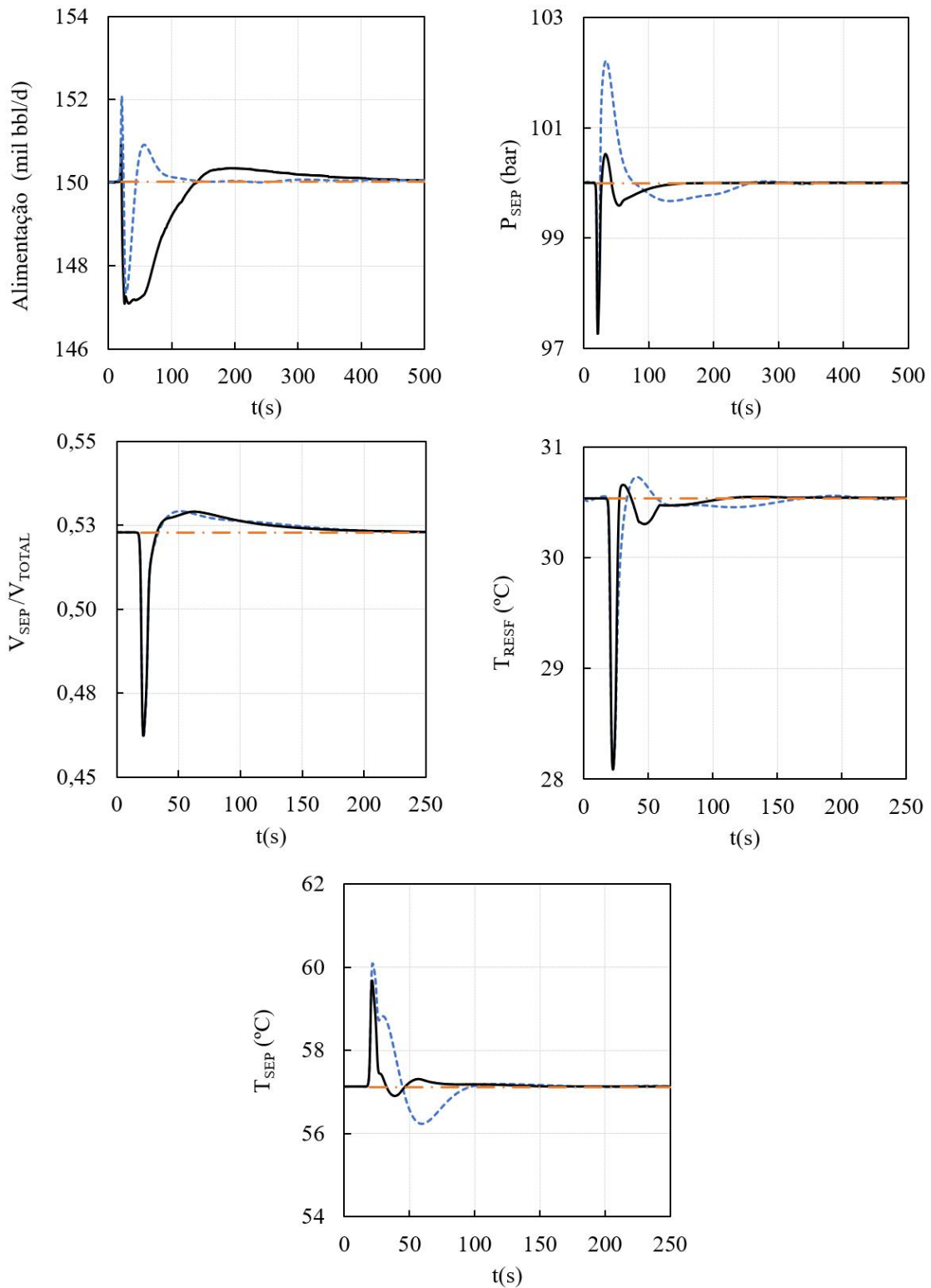


Figura 4.48: Dinâmica do Processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (IV). MPC(—), PID/IMC ( - - ) e set-point ( - - ).

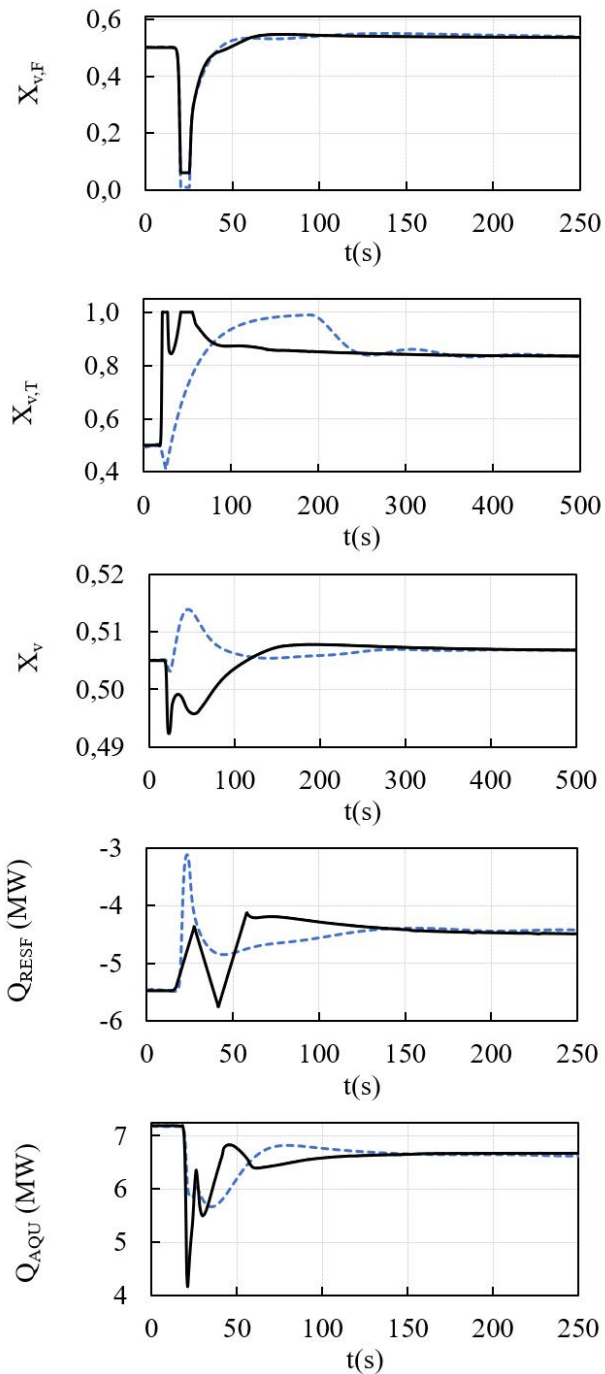


Figura 4.49: Atuação das variáveis manipuladas para o processo com IE e adiabático sujeito ao Cenário de Perturbação (IV). MPC (—) e PID/IMC (— —).

com a redução da temperatura favorecendo o surgimento de  $L_2$ . Note que o controle da fração molar da fase rica em  $CO_2$  não é uma opção fácil de ser implementada, pois seria necessário estabelecer uma forma apropriada de medi-la ou pelo menos uma forma de inferir seu valor. A relação entre as vazões de topo e de fundo do separador poderia ser utilizada, por exemplo. Neste caso, quando essa relação se aproximasse de um valor mínimo o controlador poderia atuar na carga térmica do aquecedor ou na abertura da válvula de despressurização a fim de levar valor da

fração molar para a sua condição nominal. Mesmo assim, é necessário saber “*a priori*” a região de equilíbrio de fases em que o sistema se encontra. No caso do sistema se encontrar próximo à região de imiscibilidade deve-se avaliar a melhor opção entre reduzir a temperatura, e favorecer a formação de  $L_2$  ou elevar a temperatura e favorecer a formação da fase vapor. A fração molar (ou a razão entre as vazões de topo e fundo) poderia ser controlada atuando não apenas na temperatura e pressão na alimentação do separador, mas no teor de  $CO_2$  desta corrente. Isso poderia ser realizado através da mistura da corrente rica em  $CO_2$  com a corrente de alimentação do vaso separador. Esse esquema funcionaria, guardada as devidas proporções, similar a um controle *anti-surge* em compressores. Em uma condição normal de operação toda fase rica em  $CO_2$  seguiria para injeção, porém no momento em que a fração molar de  $CO_2$  se aproximasse de um valor crítico o controlador abriria a válvula da linha de mistura enriquecendo a corrente de alimentação em  $CO_2$  e favorecendo a formação da fase rica em  $CO_2$ .

A estratégia de controle considerada foi controlar a temperatura e a pressão no interior do vaso em detrimento da fração molar da fase rica em  $CO_2$ . As simulações em malha fechada demonstraram que a fração molar reduziu de 50%, na condição nominal, para 43% no novo estado estacionário. Além disso, a mudança na composição do reservatório afeta as propriedades das fases, em especial a massa específica da corrente de sucção da bomba de injeção. Isso ocorre porque apesar da temperatura e pressão estarem controladas, a condição de equilíbrio foi alterada e a composição das fases não é mais a mesma. A fase rica em  $CO_2$  passa a ter uma menor quantidade de  $CO_2$  e uma maior quantidade de  $CH_4$ , o que tende a reduzir sua densidade impactando diretamente a vazão através da bomba. Nas simulações em malha fechada verificou-se que a massa específica dessa corrente reduziu de  $600 \text{ kg/m}^3$  para  $575 \text{ kg/m}^3$  no novo estado estacionário. Uma alternativa seria realizar o controle da densidade da fase rica em  $CO_2$  em detrimento da temperatura na saída do resfriador. Novamente, meios indiretos para inferir o valor da densidade devem então ser elaborados, já que medir a densidade de correntes compressíveis não é uma tarefa trivial, ainda mais em condições submarinas onde a disponibilidade de transmissores e equipamentos de instrumentação adequados é mais escassa. A opção utilizada neste trabalho foi controlar a temperatura na saída do resfriador mesmo sabendo dos inconvenientes associados à mudança de composição do fluido de reservatório.

As abordagens de controle PID e MPC apresentam desempenhos comparáveis, estabilizando o processo em cerca de 300 s (5 min). Novamente o controlador PID foi capaz de controlar a vazão volumétrica mais rapidamente. O controlador MPC foi superior no controle da pressão e temperatura no interior do vaso. A dinâmica observada para  $T_{resf}$  e para o nível do vaso foram bem próximas em ambas as abor-

dagens. Como o controle de nível foi realizado através de um controlador PID, não tendo sido incorporado ao MPC, a dinâmica similar do nível justifica a dinâmica praticamente idêntica observada para  $x_{v,F}$ . Diferentemente dos demais cenários onde as variáveis manipuladas se estabilizaram em torno da condição nominal, à exceção de  $x_v$ , no cenário II, e  $Q_{aqc}$ , no cenário III, neste cenário apenas  $x_v$  e  $x_{v,F}$  permaneceram próximas a condição nominal. A carga térmica do aquecedor reduziu de 7 MW para 6,5 MW, já a carga térmica do resfriador aumentou de -5,5 MW para -4,5 MW. Em ambos os casos essa alteração foi associada à mudança das propriedades das correntes devido à redução do teor de  $\text{CO}_2$  composição do reservatório. Porém, atribui-se a redução das vazões molares das correntes de alimentação e de topo à menor carga térmica (em valor absoluto) necessária no aquecedor e resfriador respectivamente. O controle de vazão da corrente de alimentação é um controle da vazão volumétrica e como a massa específica do fluido de reservatório se tornou maior, devido ao seu empobrecimento de  $\text{CO}_2$ , a vazão molar reduziu. A vazão da corrente de topo por sua vez foi reduzida devido à menor densidade desta corrente (maior fração molar de  $\text{CH}_4$  em detrimento de  $\text{CO}_2$ ). Com uma menor vazão no topo, a pressão no interior do vaso tende a subir, apesar da menor fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$  na sua alimentação. Em outras palavras a pressão do sistema aumenta quando há uma redução no teor de  $\text{CO}_2$  no reservatório. Porém, esse efeito foi observado apenas em malha fechada. Em malha aberta houve redução da pressão e da temperatura do sistema. A não atuação na carga térmica do resfriador permite que a temperatura seja menor garantindo uma maior densidade e uma maior vazão molar na corrente de topo, o que acaba por reduzir a pressão no interior do vaso. A ação de ambas abordagens de controle foi aumentar  $x_{v,T}$  a fim de aliviar a pressão. A posição final de abertura foi de 80%. Em alguns momentos da dinâmica, a válvula de topo permanece saturada, indicando que a atuação em  $x_{v,T}$  pode se tornar insuficiente para o controle de pressão. Essa baixa sensibilidade da pressão em relação à  $x_{v,T}$  já havia sido identificada na Seção 4.3, onde foram realizadas simulações em malha aberta para o caso isotérmico. A baixa sensibilidade de  $x_{v,T}$  em relação a  $x_{v,F}$  foi associada ao fato de que, ao se abrir a válvula de fundo, o nível do vaso separador reduz, ajudando a aliviar a pressão, enquanto que, ao abrir a válvula de topo, a redução da pressão proporciona um aumento da vazão de alimentação, o que faz como o nível aumente dificultando a redução da pressão. Além disso, a resposta da pressão depende do sentido de atuação em  $x_{v,T}$ , ao se fechar a válvula o ganho observado na pressão é relativamente maior em relação à abertura da válvula. Uma possível explicação é que ao abrir a válvula, a pressão no vaso se torna menor impactando diretamente a densidade da corrente rica em  $\text{CO}_2$ . A maior vazão e menor densidade reduzem a pressão na descarga da bomba limitando a vazão. A compressibilidade da fase rica em  $\text{CO}_2$  pode limitar o emprego de válvulas para realizar o controle



de pressão do vaso separador. Nas simulações em malha aberta verificou-se que ao aumentar  $x_{v,T}$  a vazão molar atinge um valor elevado, mas logo em seguida reduz se estabilizando em um valor superior ao nominal, porém ainda pequeno. Foram avaliadas válvulas com característica de abertura diferentes da linear. A válvula de abertura rápida apresentou melhor desempenho mas ainda foi pouco eficiente. O controle da pressão foi efetivo apenas através da atuação na velocidade de rotação da bomba. O efeito do *head* da bomba sobre a pressão foi avaliado através de simulações em malha aberta. Os resultados demonstraram que essa estratégia é mais eficiente e deve ser considerada em futuras análises de controle.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

### 5.1 Avaliação Termodinâmica

O complexo comportamento de fases observado em misturas contendo hidrocarbonetos e elevados teores de  $\text{CO}_2$  pode ser bem descrito através da EOS PR. Utilizando-se esta equação foi possível prever o equilíbrio termodinâmico através da construção de diagramas de fases pseudo-binários  $P-z_{\text{CO}_2}$  e diagramas  $P-T$ . A predição foi satisfatória qualitativa e quantitativamente. Foi possível prever a região de ELV e a região de imiscibilidade entre a fase oleosa e a fase rica em  $\text{CO}_2$  (ELL), e os valores preditos para a pressão de saturação e composição das fases mostraram-se aderentes aos resultados experimentais. A qualidade da predição está diretamente associada à presença de parâmetros de interação binária representativos. Ao não se considerar os parâmetros de interação binária entre o  $\text{CO}_2$  e as frações de hidrocarbonetos, a capacidade de predição piora consideravelmente e o modelo deixa de ser capaz de representar adequadamente as regiões de equilíbrio, a pressão do ponto de bolha é subestimada e não é mais possível observar a região de ELL.

Demonstrou-se que a caracterização da fase rica em  $\text{CO}_2$  como líquido ou vapor é um aspecto relevante para a predição, influenciando significativamente o seu resultado. A multiplicidade de soluções para o cálculo de equilíbrio ocorre em um curto intervalo de pressão; em particular, nos resultados obtidos a  $20^\circ\text{C}$ , esta região situou-se no intervalo  $46 \leq P \leq 60$  bar. Pode-se esperar que mais de uma solução viável seja encontrada em uma região de elevada composição molar de  $\text{CO}_2$  ( $\geq 60\%$ ) e em condições de temperatura e pressão abaixo da condição crítica do  $\text{CO}_2$  ( $T \leq 30,98^\circ\text{C}$  e  $P \leq 73,9$  bar), porém em um curto intervalo de pressão. Essa região de multiplicidade de soluções se encontra próxima à região de  $\text{EL}_1\text{L}_2\text{V}$  e portanto pode ser

associada à coexistência de mais de uma fase rica em  $\text{CO}_2$  em equilíbrio com a fase oleosa. A solução final pode ser obtida através da aplicação de um critério de estabilidade. A alternativa sugerida é determinar a energia livre de Gibbs total do sistema para cada uma das soluções e escolher aquela que fornece o menor valor.

A possibilidade de coexistência de uma fase rica em  $\text{CO}_2$  e uma fase oleosa nas condições de reservatório, e conseqüentemente, a viabilidade do processo de separação submarina estão diretamente relacionadas às características do fluido de reservatório, principalmente ao teor global de  $\text{CO}_2$  e de hidrocarbonetos leves na sua composição, e às condições de pressão e temperatura do reservatório. A coexistência de duas fases em equilíbrio é tanto mais provável quanto maior for o teor de  $\text{CO}_2$  e de hidrocarbonetos leves na composição global do fluido de reservatório (como foi visto nos diagramas de fases P–T). A influência da pressão e da temperatura sobre o ELV ou  $\text{EL}_1\text{L}_2$  deve ser avaliada em função do teor de  $\text{CO}_2$  na mistura, isso porque para teores elevados de  $\text{CO}_2$  há o surgimento de uma região de imiscibilidade líquido-líquido. Essa conclusão pode ser obtida diretamente da interpretação dos diagramas P– $z_{\text{CO}_2}$ . Na região de baixo teor de  $\text{CO}_2$ , a formação de duas fases em equilíbrio é favorecida em valores baixos de pressão e em temperaturas elevadas. Já na região de elevado teor de  $\text{CO}_2$ , devido à formação da região de imiscibilidade líquido-líquido, as duas fases permanecem em equilíbrio mesmo para valores elevados de pressão e a redução da temperatura favorece essa condição, já que a aumenta a região imiscibilidade  $\text{EL}_1\text{L}_2$ . Tanto na região de baixo, quanto na região de alto teor de  $\text{CO}_2$ , a presença de hidrocarbonetos leves favorece a formação do equilíbrio bifásico. Na primeira, a presença de leves eleva o ponto de bolha, já na segunda região, a região de imiscibilidade é ampliada.

A presença da água também foi avaliada através do método de cálculo de flash trifásico. A EOS PR foi capaz de prever satisfatoriamente regiões de equilíbrio trifásico para sistemas água/ $\text{CO}_2$ /óleo. O envelope de fases trifásico foi coincidente com o diagrama bifásico em baixas temperaturas, indicando que nessa condição a água se apresenta livre, possuindo pouca influência no equilíbrio entre o óleo e o  $\text{CO}_2$ . Mais do que isso, a região de imiscibilidade líquido-líquido não é influenciada pela presença de água na mistura. Em temperaturas mais elevadas, a água encontra-se, ou na fase vapor rica em  $\text{CO}_2$ , ou livre, quando submetida a pressões elevadas. A solubilidade do  $\text{CO}_2$  na fase aquosa (líquida) foi pequena e pode ser considerada desprezível.

## 5.2 Concepção do processo e estratégias de controle

A remoção do  $\text{CO}_2$  do fluido de reservatório ainda no leito tem um potencial de superar a tecnologia atualmente empregada para separação e injeção de  $\text{CO}_2$ . No processo convencional a separação do  $\text{CO}_2$  é realizada através de permeação em membranas e o  $\text{CO}_2$  é reinjetado no reservatório através de compressores de alta capacidade. A complexidade e a elevada dimensão dos equipamentos desse processo e a demanda energética associada à compressão de grandes volumes de  $\text{CO}_2$ , com altas razões de compressão, são fatores que podem limitar a viabilidade econômica de alguns projetos de desenvolvimento da produção no Pré-Sal, principalmente aqueles cujo óleo possui uma elevada RGO e um alto teor de  $\text{CO}_2$ . As características do equilíbrio de fases na condição de reservatório permitem o emprego de um processo simples, com a adoção de separadores gravitacionais para realizar a remoção do  $\text{CO}_2$  ainda no leito marinho.

O processo de separação submarina proposto neste trabalho foi capaz de reduzir em 62% a vazão molar de  $\text{CO}_2$  para a plataforma. Isso possibilita a utilização de uma planta de processamento de gás na plataforma menos complexas e de menor capacidade. Além disso, os efeitos indesejados relacionados à garantia de escoamento são mitigados. Essas características aumentam a atratividade econômica dos projetos, reduzindo o investimento e os custos de operação. Os benefícios do emprego deste processo estão muito mais relacionados à grande redução do volume de  $\text{CO}_2$ , que é enviado para a plataforma, do que à redução do teor de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa. Neste trabalho, o teor de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa que segue para a plataforma permaneceu em 58% mol.

O processo foi concebido de modo a garantir flexibilidade operacional, permitindo o ajuste do ponto de equilíbrio na entrada do separador através do emprego de uma válvula de despressurização e um trocador de calor. Esse condicionamento foi capaz de reduzir a solubilidade do  $\text{CO}_2$  na fase oleosa, aumentando a fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$  (de 34% para 50%) e, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa em 34%. Embora desejável, foi visto que essa redução do teor de  $\text{CO}_2$  pode ser conflitante em relação a outros objetivos relevantes para o bom desempenho do processo. De maneira geral o processo deve ser concebido tendo-se em mente os seguintes objetivos:

- Garantir a existência de uma fase densa (seja ela vapor ou líquido) rica em  $\text{CO}_2$  em equilíbrio com a fase oleosa;
- Minimizar a fração molar de  $\text{CO}_2$  na fase oleosa;

- Maximizar a quantidade (fração molar) da fase oleosa;
- Minimizar a perda de hidrocarbonetos para a fase rica em CO<sub>2</sub>;
- Minimizar os custos de operação e investimento.

Reduzir a pressão e aumentar a temperatura da corrente de alimentação, por exemplo, podem trazer alguns efeitos não desejados, tais como:

- Redução da densidade da fase rica em CO<sub>2</sub>, que, embora favoreça a separação, pode reduzir a eficiência da bomba de injeção;
- Perda de hidrocarbonetos leves para a fase rica em CO<sub>2</sub>;
- Aumento da complexidade e da demanda energética do processo, já que uma fonte de energia é necessária para aquecer o fluido, um sistema de resfriamento é necessário para garantir uma densidade elevada na sucção da bomba de injeção e um sistema de bombeamento deve ser considerado para elevar a vazão da corrente oleosa, já que a pressão foi reduzida.

Todos esses aspectos devem ser levados em consideração para definição do ponto ótimo de operação. Sugere-se como proposta de trabalho futuro estudos de otimização de processo que levem em consideração os objetivos listados anteriormente e as definições e restrições de projeto para encontrar essa condição ótima. Esse trabalho deve, inclusive, considerar a configuração da planta de processamento de gás na superfície, de modo a obter uma solução global e de maior abrangência.

O processo proposto apresentou uma demanda energética elevada (10,3 MW), associada à carga térmica do trocador de calor (8,5 MW), empregado para elevar a temperatura da corrente de alimentação de 40°C até 57°C, e à potência da bomba de injeção (1,8 MW), que fornece um  $\Delta P$  de 200 bar para a corrente rica em CO<sub>2</sub>. Ao se aproveitar a corrente quente na descarga da bomba para pré-aquecer o fluido na corrente de alimentação, obteve-se uma economia de 14,6% no consumo energético total do processo. O resfriador também apresentou uma elevada carga térmica (-5,5 MW) para levar a densidade da fase rica em CO<sub>2</sub> de 274,5 kg/m<sup>3</sup> para 600 kg/m<sup>3</sup>. Embora esse aspecto não tenha sido avaliado neste trabalho, o emprego de bombas submarinas de alta capacidade pode ser necessário para garantir uma vazão adequada (de água do mar) para realizar o resfriamento da corrente no topo do vaso separador.

O risco de formação de hidratos e deposição de parafinas também foi objeto de discussão neste trabalho. Esse risco pode ser potencializado devido ao efeito de

resfriamento na válvula de despressurização. Como foi visto, a água se apresenta na sua forma livre na região de imiscibilidade entre a fase oleosa e a fase rica em CO<sub>2</sub>, gerando um EL<sub>1</sub>L<sub>2</sub>L, o que torna a preocupação com a formação de hidrato ainda mais crítica. Embora tenha sido observada uma pequena redução de temperatura na válvula de despressurização, foi enfatizado que, em campos de menor pressão e maior temperatura, o efeito Joule-Thompson tende a ser mais relevante. Nesses casos recomenda-se inverter a posição da válvula de despressurização com a do trocador de calor. Sugere-se como proposta de trabalho futuro a avaliação da criticidade dos riscos associados à garantia de escoamento no processo de separação submarina e a proposição e avaliação de arranjos de processo que possam mitigar esses efeitos.

Foi visto que a integração energética proposta é limitada pelo valor reduzido do calor específico da corrente rica em CO<sub>2</sub>. Isso faz com que a temperatura na saída do trocador de calor se aproxime da temperatura de *pinch* rapidamente, o que reduz a sua capacidade de aquecimento. O calor específico do CO<sub>2</sub> é tanto maior quanto menor for a pressão a que está submetido. Partindo-se desse conhecimento, foi sugerida uma alternativa para contornar a baixa capacidade de resfriamento da corrente rica em CO<sub>2</sub>. Trata-se da adoção de um conceito de bombeamento multi-estágio, no qual as correntes intermediárias, em um nível de menor de pressão, poderiam ser empregadas em uma rede de integração energética. Esse conceito tem o potencial de elevar tanto a eficiência energética do processo como a eficiência de bombeamento, já que a corrente rica em CO<sub>2</sub> seria resfriada antes de cada estágio, aumentando sua densidade. Sugere-se como proposta de trabalho futuro o aprofundamento e análise desse conceito de integração energética, buscando gerar evidências do seu potencial de aumentar a eficiência energético do processo.

Foram realizadas algumas simulações em malha aberta para avaliar o efeito, tanto das variáveis manipuladas como das variáveis de perturbação, na dinâmica do processo. Essas simulações foram realizadas considerando-se o vaso separador isotérmico. De modo geral o processo com integração energética apresentou um comportamento oscilatório mais pronunciado, embora a velocidade da resposta tenha sido relativamente próxima à do processo sem integração energética. Constatou-se que o nível do vaso separador apresenta uma característica integradora. Esse comportamento foi associado ao fato do vaso ser operado sob alta pressão, o que reduz a relação de dependência entre a vazão de líquido no fundo do vaso e o nível de líquido. De modo geral, as variáveis de estado avaliadas foram sensíveis aos distúrbios nas variáveis manipuladas, com exceção da abertura da válvula de topo que não foi capaz de afetar significativamente o processo. Esse comportamento foi atribuído principalmente à compressibilidade da fase rica em CO<sub>2</sub> e a sua forte dependência com a temperatura. Ao abrir a válvula de topo, uma maior vazão é esperada na corrente de topo, o que tende a reduzir a pressão no interior do vaso e aumentar a

temperatura a jusante do resfriador, tanto a redução de pressão como a elevação de temperatura reduzem o valor da massa específica. Para um mesmo *head* na bomba, mesmo reduzindo a resistência da perda localizada (abrindo-se a válvula) a redução da densidade e da pressão a montante da bomba tendem a reduzir a vazão mássica através da bomba. Foi visto que a atuação na velocidade de rotação da bomba tem o potencial de alterar a vazão da corrente de topo de forma mais significativa. Recomenda-se como proposta de trabalho futuro estudos que possam demonstrar e elucidar o comportamento observado e propor alternativas de configurações de controle. Foi demonstrado que perturbações nas condições de reservatório podem influenciar significativamente o desempenho do processo proposto. Ao alterar a diferença de densidade entre a fase oleosa e a fase rica em CO<sub>2</sub>, e a densidade na sucção da bomba de alimentação, por exemplo, as eficiências de separação e bombeamento podem ser prejudicadas. Em particular, a mudança de composição do reservatório é um aspecto crítico para a viabilidade do processo já que pode levar o sistema para uma região de estabilidade na qual todo o CO<sub>2</sub> está dissolvido na fase oleosa, tornando a separação das fases impossível. Para contornar os efeitos não desejados dessas perturbações, foi projetado um sistema de controle capaz de estabilizar a vazão de alimentação, a temperatura a jusante dos trocadores de calor e, a pressão e o nível no interior do vaso de separação. O objetivo de controle foi garantir uma determinada condição de equilíbrio no interior do vaso (através do controle indireto da pressão e da temperatura), uma densidade elevada na corrente de sucção da bomba (através do controle indireto da temperatura a jusante do resfriador), uma boa eficiência de separação (através do controle de nível) e uma produção constante.

Foram gerados quatro cenários de simulação em malha fechada. No primeiros deles o processo sem integração energética foi avaliado e o vaso separador foi considerado isotérmico. Nesse cenário apenas a abordagem PID clássica foi considerada. Foram aplicadas perturbações sucessivas na pressão, temperatura e composição do reservatório. Dois processos de sintonia distintos foram comparados, o T&E e o método IMC. Em ambos os casos foi possível estabilizar o processo em sua condição nominal. A sintonia IMC mostrou-se superior, porém às custas de uma atuação mais agressiva na carga térmica dos trocadores de calor e na abertura da válvula de topo. Devido à baixa sensibilidade da pressão em relação à abertura da válvula de topo, essa variável permaneceu saturada por um longo período de tempo. Isso demonstra a criticidade do controle de pressão através da atuação na válvula de topo. Aconselha-se ainda configurar o controlador de pressão com uma ação *anti wind-up* para evitar a saturação da ação de controle. Nos cenários II a IV o processo com integração energética foi analisado e o separador foi considerado adiabático. Nesses cenários a abordagem PID, sintonizada pelo método IMC, foi confrontada com a abordagem multivariável (MPC). Devido à característica integradora do nível, o

seu controle foi feito a partir de um controlador PID. De maneira geral nos três cenários avaliados não se observou superioridade do MPC em relação ao PID que justificasse sua aplicação no processo de separação submarina, ainda mais tendo-se em mente as limitações de infraestrutura para o processamento de sinais e dados em um ambiente submarino. Vale ressaltar, no entanto, que a análise realizada se restringiu à avaliação de cenários em que restrições de desempenho/confiabilidade não foram levadas em consideração. Portanto, a conclusão obtida se limita apenas à comparação entre a característica multivariável do MPC, e sua habilidade de lidar com a interação entre as variáveis de processo, e a estratégia PID multi-malha.

No cenário II foi realizada uma redução na pressão do reservatório e o controlador MPC teve um desempenho inferior àquele observado na estratégia PID, principalmente em relação ao controle de vazão. Esse fato foi atribuído a 2 fatores: à característica não-linear da planta quando comparada ao modelo linear empregado na configuração do MPC e a existência de um filtro em série com a ação do controlador PID capaz de compensar os efeitos de resposta inversa. Como proposta de trabalho futuro sugere-se a implementação de um MPC não-linear a fim de avaliar se há benefícios relevantes em relação ao MPC linear. Apesar da atuação mais lenta, o controlador MPC foi capaz de levar o processo para a condição estacionária por um caminho dinâmico de maior eficiência energética, já que as cargas térmicas tanto do aquecedor quanto do resfriador foram menores.

No cenário III a temperatura do reservatório foi reduzida de  $40^{\circ}$  para  $35^{\circ}\text{C}$ . Nesse caso o controlador MPC apresentou desempenho superior ao PID exceto para o controle de vazão. A dificuldade do MPC em controlar a vazão foi crítica para o seu desempenho global no cenário II. Porém no cenário III, a variável mais relevante a ser controlada é a temperatura do vaso separador. O melhor desempenho do MPC no cenário III foi então atribuído à rápida atuação no controle de temperatura no interior do vaso e na saída do resfriador. Já na estratégia PID a oscilação observada na temperatura do resfriador se propaga para a temperatura no vaso separador, devido à integração energética, dificultando sua estabilização. A superioridade do MPC foi às custas de uma atuação mais agressiva, porém com uma demanda energética similar à do controlador PID, devido à característica oscilatória da ação de controle. No cenário IV o processo foi sujeito a uma redução do teor de  $\text{CO}_2$  no fluido de reservatório. Como já mencionado, esse é um distúrbio crítico para a viabilidade do processo, devido à alteração do ponto de equilíbrio. Na simulação realizada, a fração molar da fase rica em  $\text{CO}_2$  na alimentação do separador saiu de 50% para 43%, no estado estacionário. No cenário IV ambas as abordagens, PID e MPC, apresentaram desempenho comparáveis, a menos da estabilização mais rápida da vazão pelo PID. Esse cenário foi o mais crítico em relação à saturação da abertura da válvula de topo. Novamente esse efeito foi atribuído à variação da densidade da corrente rica



em CO<sub>2</sub>. Não só a redução da pressão e a elevação da temperatura podem comprometer o emprego da válvula de topo para controle. A mudança da composição do reservatório afeta diretamente a composição da fase rica em CO<sub>2</sub>. No cenário IV essa corrente passa a incorporar maior quantidade de CH<sub>4</sub> reduzindo sua densidade de 600 kg/m<sup>3</sup> para 575 kg/m<sup>3</sup> e comprometendo o controle de pressão. A válvula com característica linear demonstrou melhor desempenho em malha aberta porém ainda inferior ao desejado. Propõe-se que seja realizada um estudo futuro sistemático avaliando o desempenho, em malha fechada, de válvulas com diversas características de abertura e da atuação da velocidade de rotação da bomba. Uma alternativa que deve ser investigada é a possibilidade de realizar o controle da densidade da fase rica em CO<sub>2</sub> em detrimento da temperatura na saída do resfriador. Com isso é esperado um melhor desempenho da válvula de topo no sistema de controle. Essa estratégia deve ser implementada tendo-se em mente a escassez de sensores adequados para medição da densidade, ainda mais em um ambiente submarino, o que exige um método adequado de monitoramento de processo para inferir sobre a densidade. Outra alternativa possível para melhorar o desempenho do sistema de controle é o controle de uma condição de equilíbrio específica (por exemplo, uma determinada fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub>) em detrimento do controle da temperatura e pressão no interior do vaso. Esse procedimento poderia ser feito por uma camada superior de controle que definiria o *set-point* da temperatura e pressão no vaso de modo a levar o processo para o ponto de equilíbrio nominal. A fração molar da fase rica em CO<sub>2</sub>, por exemplo, pode ser inferida através do monitoramento da razão entre a vazão da corrente de topo e fundo. A atuação no processo poderia ser feita também através de uma recirculação da corrente de topo para o início do processo enriquecendo a corrente de alimentação em CO<sub>2</sub>.

# Referências Bibliográficas

- AL GHAFRI, S. Z., MAITLAND, G. C., TRUSLER, J. M., 2014, “Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil+ CO<sub>2</sub>”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 365, pp. 20–40.
- ALBUQUERQUE, F. A., VIANNA, F. L., ALVES, R. P., et al., 2013, “Subsea processing systems: future vision”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- ANP, 2018a. “Banco de Dados de Exploração e Produção WebMaps”. a. Disponível em: <[http://app5.anp.gov.br/link\\_webmaps/](http://app5.anp.gov.br/link_webmaps/)>.
- ANP, 2018b. “Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural”. b. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>.
- BEMPORAD, A., MORARI, M., 1999, “Robust model predictive control: A survey”. In: *Robustness in identification and control*, Springer, pp. 207–226.
- BEMPORAD, A., MORARI, M., RICKER, N. L., 2010, “Model Predictive Control Toolbox 3 User’s Guide”, *The mathworks*.
- BJØRNER, M. G., KONTOGEOORGIS, G. M., 2016, “Modeling derivative properties and binary mixtures with CO<sub>2</sub> using the CPA and the quadrupolar CPA equations of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 408, pp. 151–169.
- BON, L., 2009, “Pazflor: A World Technology First in Deep Offshore Development”. In: *SPE Offshore Europe Oil & Gas Conference & Exhibition 2009*.
- BON, L., OTHERS, 2012, “The Pazflor Adventure”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- CALLEN, H. B., 1998. “Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics”. .

- CARDOSO, F., VIEGAS, C., FLEMING, F., et al., 2015, “Phase Behavior of CO<sub>2</sub>-Rich Live Oil Samples From High Pressure Reservoirs”. In: *OTC Brasil. Offshore Technology Conference*.
- CHABACK, J., WILLIAMS, M., OTHERS, 1988, “Phase Equilibria in the SA-CROC Oil/CO<sub>2</sub> System”, *SPE Reservoir Engineering*, v. 3, n. 01, pp. 103–111.
- CHAPMAN, W. G., GUBBINS, K. E., JACKSON, G., et al., 1990, “New reference equation of state for associating liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, n. 8, pp. 1709–1721.
- CHRISTOV, M., DOHRN, R., 2002, “High-pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1994–1999)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 202, n. 1, pp. 153–218.
- COSTA FRAGA, C. T., LARA, A. Q., PINTO, C., et al., 2014, “Challenges and Solutions to Develop Brazilian Pre-salt Deepwater Fields”. In: *21st World Petroleum Congress*. World Petroleum Congress.
- CREEK, J., SHEFFIELD, J., OTHERS, 1993, “Phase behavior, fluid properties, and displacement characteristics of Permian basin reservoir fluid/CO<sub>2</sub> systems”, *SPE reservoir engineering*, v. 8, n. 01, pp. 34–42.
- CUMICHEO, C., CARTES, M., SEGURA, H., et al., 2014, “High-pressure densities and interfacial tensions of binary systems containing carbon dioxide+n-alkanes:(n-Dodecane, n-tridecane, n-tetradecane)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 380, pp. 82–92.
- DAVIES, L. A., GIL-VILLEGAS, A., JACKSON, G., 1999, “An analytical equation of state for chain molecules formed from Yukawa segments”, *The Journal of chemical physics*, v. 111, n. 18, pp. 8659–8665.
- DAVIES, S. R., BAKKE, W., RAMBERG, R. M., et al., 2010, “Experience to date and future opportunities for subsea processing in StatoilHydro”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- DEO, M. D., NUTAKKI, R., ORR JR, F. M., et al., 1993, “Schmidt-Wenzel and Peng-Robinson Equations of State for CO<sub>2</sub>/Hydrocarbon Mixtures: Binary Interaction Parameters and Volume Translation Factors”, *SPE Advanced Technology Series*, v. 1, n. 02, pp. 142–151.

- DI SILVESTRO, R., ABRAND, S., SHAIK, S., et al., 2011, “A Novel Gas/Liquid Separator to Enhance Production of Deepwater Marginal”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- DO VALE, O., GARCIA, J., VILLA, M., et al., 2002, “VASPS installation and operation at Campos Basin”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- DOHRN, R., BRUNNER, G., 1995, “High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1988–1993)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 106, n. 1, pp. 213–282.
- DOHRN, R., PEPER, S., FONSECA, J. M., 2010, “High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (2000–2004)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 288, n. 1, pp. 1–54.
- FANTOFT, R., AKDIM, M. R., MIKKELSEN, R., et al., 2010, “Revolutionizing offshore production by inline separation technology”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- FIGUEIREDO, M., KUCHPIL, C., CAETANO, E., et al., 2006, “Application of subsea processing and boosting in Campos Basin”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- FMC, 2017. “The Register”. [http://www.theregister.co.uk/2011/02/01/arm\\_holdings\\_q4\\_2010\\_numbers/](http://www.theregister.co.uk/2011/02/01/arm_holdings_q4_2010_numbers/). acessado em 18/03/2013.
- FONSECA, J. M., DOHRN, R., PEPER, S., 2011, “High-pressure fluid-phase equilibria: experimental methods and systems investigated (2005–2008)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 300, n. 1, pp. 1–69.
- FORNARI, R. E., ALESSI, P., KIKIC, I., 1990, “High pressure fluid phase equilibria: experimental methods and systems investigated (1978–1987)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 57, n. 1-2, pp. 1–33.
- GAFFNEY, C., OTHERS, 2010, “Exame e Avaliação de dez descobertas e prospectos selecionadas no play do pré-sal em águas profundas na bacia de Santos, Brasil”, *Documento acessado no endereço eletrônico http://www.anp.gov.br*.
- GARCIA, C. E., MORARI, M., 1982, “Internal model control. A unifying review and some new results”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 21, n. 2, pp. 308–323.

- GARCÍA, J., LUGO, L., FERNÁNDEZ, J., 2004, “Phase Equilibria, PVT Behavior, and Critical Phenomena in Carbon Dioxide+ n-Alkane Mixtures Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Approach”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 43, n. 26, pp. 8345–8353.
- GARDNER, J., ORR, F., PATEL, P., et al., 1981, “The effect of phase behavior on CO<sub>2</sub>-flood displacement efficiency”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 11, pp. 2–067.
- GASEM, K. A., ROBINSON JR, R. L., 1985, “Solubilities of carbon dioxide in heavy normal paraffins (C<sub>20</sub>-C<sub>44</sub>) at pressures to 9.6 MPa and temperatures from 323 to 423 K”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 30, n. 1, pp. 53–56.
- GASEM, K. A., DICKSON, K. B., SHAVER, R. D., et al., 1993, “Experimental phase densities and interfacial tensions for a CO<sub>2</sub>/synthetic-oil and a CO<sub>2</sub>/reservoir-oil system”, *SPE reservoir engineering*, v. 8, n. 03, pp. 170–174.
- GIL-VILLEGAS, A., GALINDO, A., WHITEHEAD, P. J., et al., 1997, “Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range”, *The Journal of chemical physics*, v. 106, n. 10, pp. 4168–4186.
- GOMEZ, L. E., MOHAN, R. S., SHOHAM, O., et al., 1999, “State-of-the-art simulator for field applications of gas-liquid cylindrical cyclone separators”. In: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers.
- GRABOSKI, M. S., DAUBERT, T. E., 1978, “A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations. 2. Systems containing CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, and CO”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 17, n. 4, pp. 448–454.
- GRAUE, D. J., ZANA, E., OTHERS, 1981, “Study of a possible CO<sub>2</sub> flood in Rangely Field”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, n. 07, pp. 1–312.
- GRENSTAD, J., MORK, M., ROSVOLD, O. M., et al., 2008. “Subsea installation and Method for Separation of Liquid and Gas”. mar. 18. US Patent 20100180769A1.
- GROSS, J., 2005, “An equation-of-state contribution for polar components: Quadrupolar molecules”, *AIChE journal*, v. 51, n. 9, pp. 2556–2568.

- GROSS, J., SADOWSKI, G., 2001, “Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 40, n. 4, pp. 1244–1260.
- HANNISDAL, A., WESTRA, R., AKDIM, M. R., et al., 2012, “Compact separation technologies and their applicability for subsea field development in deep water”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- HUANG, E. T., TRACHT, J. H., OTHERS, 1974, “The displacement of residual oil by carbon dioxide”. In: *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. Society of Petroleum Engineers.
- IVO, O. F., 2018, *Performance analysis of deterministic, min-max and multi-stage NMPC applied to a subsea gas compression system*. Tese de Mestrado, Univerdade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ, COPPE.
- IYER, S., LANG, P., SCHOPPA, W., et al., 2010, “Subsea Processing at Parque das Conchas (BC-10): Taking Flow Assurance to the Next Level”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- JAUBERT, J.-N., MUTELET, F., 2004, “VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 224, n. 2, pp. 285–304.
- JOG, P. K., CHAPMAN, W., 1999, “Application of Wertheim’s thermodynamic perturbation theory to dipolar hard sphere chains”, *Molecular Physics*, v. 97, n. 3, pp. 307–319.
- JU, G., LITTELL, H. S., COOK, T. B., et al., 2010, “Perdido development: subsea and flowline systems”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- KARAKATSANI, E. K., ECONOMOU, I. G., 2006, “Perturbed chain-statistical associating fluid theory extended to dipolar and quadrupolar molecular fluids”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 18, pp. 9252–9261.
- KATO, K., NAGAHAMA, K., HIRATA, M., 1981, “Generalized interaction parameters for the Peng—Robinson equation of state: carbon dioxide—n-paraffin binary systems”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 7, n. 3-4, pp. 219–231.
- KIM, H., LUNDTEIGEN, M. A., HOLDEN, C., 2016, “A Gap Analysis for Subsea Control and Safety Philosophies on the Norwegian Continental Shelf”, .

- KONTOGEOORGIS, G. M., VOUSAS, E. C., YAKOUMIS, I. V., et al., 1996, “An equation of state for associating fluids”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 35, n. 11, pp. 4310–4318.
- KORDAS, A., TSOOUTSOURAS, K., STAMATAKI, S., et al., 1994, “A generalized correlation for the interaction coefficients of CO<sub>2</sub>—hydrocarbon binary mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 93, pp. 141–166.
- KOUBA, G. E., WANG, S., GOMEZ, L. E., et al., 2006, “Review of the State-of-the-Art Gas-Liquid Cylindrical Cyclone (GLCC) Technology-Field Applications”. In: *International Oil & Gas Conference and Exhibition in China*. Society of Petroleum Engineers.
- KRISTIANSEN, O., SØRENSEN, Ø., NILSSEN, O., et al., 2016, “CompactSep™-Compact Subsea Gas-Liquid Separator for High-Pressure Wellstream Boosting”. In: *Offshore Technology Conference*. Offshore Technology Conference.
- KUNZ, O., KLIMECK, R., WAGNER, W., et al., 2007, “The GERG-2004 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures, Fortschr”, *Ber. VDI, VDI-Verlag, Düsseldorf*.
- KUNZ, O., WAGNER, W., 2012, “The GERG-2008 wide-range equation of state for natural gases and other mixtures: an expansion of GERG-2004”, *Journal of chemical & engineering data*, v. 57, n. 11, pp. 3032–3091.
- LANSANGAN, R., SMITH, J., 1991, *Viscosity, Density, and Composition Measurements of CO<sub>2</sub>/West Texas Oil Systems*. *SPE*, 8 (3): 175-182. Relatório técnico, SPE-21017-PA.
- LAPENE, A., NICHITA, D. V., DEBENEST, G., et al., 2010, “Three-phase free-water flash calculations using a new Modified Rachford–Rice equation”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 297, n. 1, pp. 121–128.
- LARSEN, B., RASAIHA, J., STELL, G., 1977, “Thermodynamic perturbation theory for multipolar and ionic liquids”, *Molecular Physics*, v. 33, n. 4, pp. 987–1027.
- LARSON, L., SILVA, M., TAYLOR, M., et al., 1989, “Temperature dependence of  $h/12/v$  behavior in co<sub>2</sub>/hydrocarbon systems”, *SPE reservoir engineering*, v. 4, n. 01, pp. 105–114.
- LEMMON, E., MCLINDEN, M., FRIEND, D., 2018, “Thermophysical Properties of Fluid Systems in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference

Database Number 69, Eds. Linstrom, PJ and Mallard, WG, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899”, *webbook.nist.gov/chemistry/fluids* (accessed June, 2018).

- LI, H., YANG, D., 2010, “Modified  $\alpha$  function for the Peng–Robinson equation of state to improve the vapor pressure prediction of non-hydrocarbon and hydrocarbon compounds”, *Energy & Fuels*, v. 25, n. 1, pp. 215–223.
- LI, X., YANG, D., ZHANG, X., et al., 2016, “Binary interaction parameters of CO<sub>2</sub>-heavy-n-alkanes systems by using Peng–Robinson equation of state with modified alpha function”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 417, pp. 77–86.
- LOBANOVA, O., MEJÍA, A., JACKSON, G., et al., 2016, “SAFT- $\gamma$  force field for the simulation of molecular fluids 6: Binary and ternary mixtures comprising water, carbon dioxide, and n-alkanes”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 93, pp. 320–336.
- LUCAS, M. A., BORGES, G. R., DA ROCHA, I. C., et al., 2016, “Use of real crude oil fractions to describe the high pressure phase behavior of crude oil in carbon dioxide”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 118, pp. 140–147.
- MANNING, M., 2016a. “Offshore oil production in deepwater and ultra-deepwater is increasing”. a. Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=28552>>.
- MANNING, M., 2016b. “Offshore production nearly 30% of global crude oil output in 2015”. b. Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=28492>>.
- MELDRUM AH, N. R., 1955, “A study of three phase equilibrium for carbon dioxide-hydrocarbon mixtures”, *Producers Monthly*, v. 22.
- METCALFE, R., YARBOROUGH, L., OTHERS, 1979, “The effect of phase equilibria on the CO<sub>2</sub> displacement mechanism”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 19, n. 04, pp. 242–252.
- MICHELSSEN, M. L., 1982, “The isothermal flash problem. Part I. Stability e Part II. Phase-split calculation”, *Fluid phase equilibria*, v. 9, n. 1, pp. 1–19 e 21–40.
- MOYSAN, J., PARADOWSKI, H., VIDAL, J., 1986, “Prediction of phase behaviour of gas-containing systems with cubic equations of state”, *Chemical engineering science*, v. 41, n. 8, pp. 2069–2074.



- MÜLLER, E. A., GUBBINS, K. E., 2001, “Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 40, n. 10, pp. 2193–2211.
- NEAU, E., HERNÁNDEZ-GARDUZA, O., ESCANDELL, J., et al., 2009, “The Soave, Twu and Boston–Mathias alpha functions in cubic equations of state: Part I. Theoretical analysis of their variations according to temperature”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 2, pp. 87–93.
- NGHIEM, L., LI, 1986, “Effect of phase behavior on CO<sub>2</sub> displacement efficiency at low temperatures: model studies with an equation of state”, *SPE Reservoir Engineering*, v. 1, n. 04, pp. 414–422.
- NGUYEN-HUYNH, D., PASSARELLO, J.-P., TOBALY, P., et al., 2008, “Modeling phase equilibria of asymmetric mixtures using a group-contribution SAFT (GC-SAFT) with ak ij correlation method based on London’s theory. 1. Application to CO<sub>2</sub>+ n-alkane, methane+ n-alkane, and ethane+ n-alkane systems”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 22, pp. 8847–8858.
- NGUYENHUYNH, D., PASSARELLO, J.-P., TOBALY, P., et al., 2008, “Application of GC-SAFT EOS to polar systems using a segment approach”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 264, n. 1-2, pp. 62–75.
- NIM, P. C. F., 2016, *Avaliação de desempenho de modelos termodinâmicos para sistemas a alta pressão contendo CO<sub>2</sub>*. Tese de Mestrado, Univerdade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ, COPPE.
- OGUNNAIKE, B. A., RAY, W. H., 1994, *Process dynamics, modeling, and control*, v. 1. 200 Madison Avenue, New York, New York 10016, Oxford University Press New York.
- OLIVEIRA, M. B., QUEIMADA, A. J., KONTOGEOORGIS, G. M., et al., 2011, “Evaluation of the CO<sub>2</sub> behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State”, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, n. 3, pp. 876–892.
- ORR JR, F., YU, A., LIEN, C., et al., 1981, “Phase behavior of CO<sub>2</sub> and crude oil in low-temperature reservoirs”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 21, n. 04, pp. 480–492.
- ORR JR, F., JENSEN, C., OTHERS, 1984, “Interpretation of pressure-composition phase diagrams for CO<sub>2</sub>/crude-oil systems”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 24, n. 05, pp. 485–497.

- PANG, W., LI, H. A., 2017, “An augmented free-water three-phase Rachford-Rice algorithm for CO<sub>2</sub>/hydrocarbons/water mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 450, pp. 86–98.
- PASSARELLI, F. M., 2017. “Processo e sistema para remoção de dióxido de carbono em fase densa de correntes de petróleo e gás natural”. Disponível em: <<https://lens.org/181-301-137-556-927>>.
- PENG, D.-Y., ROBINSON, D. B., 1976, “Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 54, n. 5, pp. 595–599.
- PERRY, G. E., WATTS, R., 1980, *Weeks island”S” sand reservoir b gravity stable miscible CO<sub>2</sub> displacement Iberia Parish, Louisiana*. Relatório técnico, Shell Oil Co., Houston, TX (USA); Department of Energy, Morgantown, WV (USA). Morgantown Energy Research Center.
- PETERSON, A. V., 1978, “OPTIMAL RECOVERY EXPERIMENTS WITH N<sub>2</sub> AND CO<sub>2</sub>.” *Petroleum Engineer International*, v. 50, n. 12.
- PETROBRAS, 2017. “Pré-Sal”. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>.
- PETROBRAS, 2013. “Recordes da Petrobras em Completação e Perfuração Exploratória no Mar”. Disponível em: <<http://exposicao60anos.agenciapetrobras.com.br/decada-1980-momento-22.php>>.
- PINTO, H. Q. J., 2018, “Projeto Indústria 2027 Riscos e oportunidades: Estudo de Sistema Produtivo de Petróleo e Gás”, .
- POLLACK, N., ENICK, R., MANGONE, D., et al., 1988, “Effect of an aqueous phase on CO<sub>2</sub>/tetradecane and CO<sub>2</sub>/Maljamar-crude-oil systems”, *SPE reservoir engineering*, v. 3, n. 02, pp. 533–541.
- QUINTEROS-LAMA, H., LLOVELL, F., 2018, “Global phase behaviour in carbon dioxide plus n-alkanes binary mixtures”, *The Journal of Supercritical Fluids*.
- RATHMELL, J., STALKUP, F., HASSINGER, R., et al., 1971, “A laboratory investigation of miscible displacement by carbon dioxide”. In: *Fall meeting of the society of petroleum engineers of AIME*. Society of Petroleum Engineers.

- RIVERA, D. E., 1999, “Internal model control: A comprehensive view”, *Arizona State University, Tempe, Arizona*, pp. 85287–6006.
- SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER, D. K., 1998, “Separation process principles”, .
- SEBORG, D. E., MELLICHAMP, D. A., EDGAR, T. F., et al., 2010, “Process dynamics and control”, .
- SHELTON, J. L., YARBOROUGH, L., OTHERS, 1977, “Multiple phase behavior in porous media during CO<sub>2</sub> or rich-gas flooding”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 29, n. 09, pp. 1–171.
- SIMON, R., ROSMAN, A., ZANA, E., et al., 1978, “Phase-behavior properties of CO<sub>2</sub>-reservoir oil systems”, *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 18, n. 01, pp. 20–26.
- SMITH, J., VAN NESS, H., ABBOTT, M., 1996, “Chemical engineering thermodynamics”, *Sat*, v. 18, pp. 1–3.
- SOARES, R. D. P., SECCHI, A., 2003, “EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation”. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, Elsevier, pp. 947–952.
- SOUZA, L. P., DE SOUZA, P. S. N., 2017. “Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural, Maio 2017/Número 81”. .
- SOUZA, L. D. S., 2018, *Thermodynamic properties of pre-combustion CO<sub>2</sub> capture and pipeline transportation*. Tese de Doutorado, Imperial College London. Unpublished thesis.
- TAMOUSA, S., PASSARELLO, J.-P., TOBALY, P., et al., 2004, “Group contribution method with SAFT EOS applied to vapor liquid equilibria of various hydrocarbon series”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 222, pp. 67–76.
- TANG, X., GROSS, J., 2010, “Modeling the phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixture with hydrocarbons and water using the PCP-SAFT equation of state”, *Fluid phase equilibria*, v. 293, n. 1, pp. 11–21.
- TEE, L.-D., VERBEEK, P. H. J., 2009. “Method and separator for cyclonic separation of a fluid mixture”. mar. 31. US Patent 7,510,597.

- TIHIC, A., KONTOGEORGIS, G. M., VON SOLMS, N., et al., 2006, “Applications of the simplified perturbed-chain SAFT equation of state using an extended parameter table”, *Fluid phase equilibria*, v. 248, n. 1, pp. 29–43.
- TRINDADE, W. L., BRANCO, C. C. M., OTHERS, 2005, “The Offshore Heavy Oil Development Challenges in Brazil”. In: *SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference*. Society of Petroleum Engineers.
- TSIVINTZELIS, I., ALI, S., KONTOGEORGIS, G. M., 2015, “Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part IV. Applications to mixtures of CO<sub>2</sub> with alkanes”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 397, pp. 1–17.
- TUREK, E. A., METCALFE, R. S., YARBOROUGH, L., et al., 1980, “Phase Equilibria in Carbon Dioxide-Multicomponent Hydrocarbon Systems: Experimental Data and an Improved Prediction Technique”, v. 9231.
- TUREK, E. A., METCALFE, R. S., FISHBACK, R. E., et al., 1988, “Phase Behavior of Several CO<sub>2</sub>/West Texas-Reservoir-Oil Systems”, *SPE reservoir engineering*, v. 3, n. 02, pp. 505–516.
- TWU, C., GUBBINS, K., 1978, “Thermodynamics of polyatomic fluid mixtures—II: Polar, quadrupolar and octopolar molecules”, *Chemical Engineering Science*, v. 33, n. 7, pp. 879–887.
- VALDERRAMA, J. O., OBAID-UR-REHMAN, S., CISTERNAS, L. A., 1988, “Generalized interaction parameters in cubic equations of state for CO<sub>2</sub>—n-alkane mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 40, n. 3, pp. 217–233.
- VAN KONYNENBURG, P., 1968, *Critical Lines and Phase Equilibria*. Tese de Doutorado, PhD Thesis UCLA: Los Angeles.
- VAN KONYNENBURG, P., SCOTT, R., 1980, “Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures”, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, v. 298, n. 1442, pp. 495–540.
- VERHEYLEWEGHEN, A., JASCHKE, J., 2017, “Health-aware operation of a subsea gas compression system under uncertainty”, *Found. of Computer Aided Process Operations/Chemical Process Control*.

- VETTER, O., BENT, M., KANDARPA, V., et al., 1987, “Three-phase PVT and CO<sub>2</sub> partitioning”. In: *SPE California Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers.
- WERTHEIM, M., 1984, “Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations”, *Journal of statistical physics*, v. 35, n. 1-2, pp. 35–47.
- WILBURN, D. L., BANKSTON, B., MONGER, T., et al., 1988, “An Experimental Investigation Into the Effect of Chemical Type on CO<sub>2</sub>/Heavy-Hydrocarbon Phase Behavior”. In: *SPE International Symposium on Oil-field Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.
- WILSON, G. M., 1969, “A modified Redlich-Kwong equation of state, application to general physical data calculations”. In: *65th National AIChE Meeting, Cleveland, OH*.
- YAKOUMIS, I. V., KONTOGEORGIS, G. M., VOUSAS, E. C., et al., 1997, “Vapor-liquid equilibria for alcoholhydrocarbon systems using the CPA equation of state”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 130, n. 1-2, pp. 31–47.
- YEOM, M. S., CHANG, J., KIM, H., 2000, “Development of the semi-empirical equation of state for square-well chain fluid based on the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 17, n. 1, pp. 52–57.
- ZHANG, Y., BARROS, A. C. P., RAUZY, A., 2017a, “Assessment of a condition-based maintenance policy for Subsea systems: A preliminary study”, *Risk, Reliability and Safety: Innovating Theory and Practice: Proceedings of ESREL 2016 (Glasgow, Scotland, 25-29 September 2016)*.
- ZHANG, Y., LUNDTEIGEN, M. A., BOUILLAUT, L., 2017b, “Using Bayesian Networks to quantify the reliability of a subsea system in the early design”, *Risk, Reliability and Safety: Innovating Theory and Practice*.

# Apêndice A

## Propriedade Termodinâmicas a partir de EOS cúbicas

Este capítulo anexo aborda os aspectos teóricos fundamentais para o cálculo de propriedades termodinâmicas e determinação de estados de equilíbrio em sistemas fluidos. A proposta é apresentar o surgimento das relações fundamentais primárias a partir de postulados básicos formulados por CALLEN (1998) e a partir daí desenvolver a formulação da energia livre de Gibbs residual como função geradora das demais propriedades como entalpia, entropia e fugacidade. Os conceitos apresentados neste capítulo por vezes não se concentra em detalhes de manipulações matemáticas de cálculo diferencial ou algébricas buscando enfatizar os conceitos teóricos permitindo assim uma melhor compressão dos métodos implementados no aplicativo *CO<sub>2</sub>Therm*. Para maiores detalhes recomenda-se consultar as referências consideradas para o desenvolvimento deste anexo, CALLEN (1998), SMITH *et al.* (1996) e SEADER *et al.* (1998).

### A.1 Relações Fundamentais

CALLEN (1998) propõe três postulados como sendo os pilares para a descrição do estado de equilíbrio da matéria. O primeiro postulado restringe a definição de equilíbrio a uma condição particular dos sistemas. O segundo postulado define a entropia como função das variáveis extensivas (aquelas que dependem do tamanho do sistema, isto é, da quantidade de matéria existente) do sistema e o terceiro postulado particulariza a entropia através da definição de suas propriedades matemáticas. A partir desses três postulados duas conclusões fundamentais são obtidas, a primeira é a forma funcional da energia interna em termos da entropia e a segunda é o formalismo básico do critério matemático para determinação do estado de equilíbrio.

**Postulado 1:**

“Existem estados particulares (chamados de estados de equilíbrio) de sistemas simples que, macroscopicamente, são completamente caracterizados pela energia interna  $U$ , pelo volume  $V$  e pelo número de mols  $N_1, N_2, \dots, N_r$  dos componentes químicos.”

**Postulado 2:**

“Existe uma função dos parâmetros extensivos de um sistema (denominada entropia  $S$ ), definida para todos os estados de equilíbrio e que possui a seguinte propriedade: os valores assumidos pelas variáveis extensivas são tais que na ausência de qualquer restrição interna maximizam a entropia.”

**Postulado 3:**

“A entropia de um sistema é aditiva em termos dos subsistemas que o compõe, é uma função continuamente diferenciável, crescente monotonicamente com a energia interna e homogênea de primeira ordem.”

Embora simples o primeiro postulado afirma que o estado de equilíbrio depende apenas de variáveis extensivas e portanto independe do processo de transformações que o conduziu. O segundo postulado define uma função  $S = S(U, V, N)$  e além disso afirma que no estado de equilíbrio  $S$  possui o maior valor possível, o que sugere que no estado de equilíbrio as variáveis  $U, V, N$  não podem assumir valores arbitrários, mas apenas aqueles que maximizam a entropia. O terceiro postulado possui algumas consequência matemáticas imediatas, apresentadas a seguir.

A entropia total de um sistema é a soma da entropia dos  $\pi$  subsistemas:

$$S_{Total} = \sum_{\pi} S^{\pi} \quad (\text{A.1})$$

A entropia de cada subsistema é uma função apenas das propriedade extensivas daquele subsistema:

$$S^{\pi} = S^{\pi}(U^{\pi}, V^{\pi}, N_1^{\pi}, \dots, N_r^{\pi}) \quad (\text{A.2})$$

A propriedade de homogeneidade de primeira ordem garante que se todas propriedades extensivas forem multiplicadas por um fator  $\lambda$ , a entropia é multiplicada pela mesma constante elevada potência  $n$  onde  $n = 1$ :

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda^n S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (\text{A.3})$$

Por ser monotônica e continuamente diferenciável a derivada parcial da entropia em relação a energia interna é positiva além disso pode ser invertida em relação a energia interna e portanto a energia pode ser escrita como uma função de  $S, V, N$ :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} > 0 \quad (\text{A.4})$$

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (\text{A.5})$$

As equações A.2 e A.5 são conhecidas como relações fundamentais da termodinâmica a partir delas toda a teoria para o cálculo de propriedades termodinâmicas e determinação do estado de equilíbrio são desenvolvidas.

## A.2 Propriedades Termodinâmicas

As equações para energia interna e entropia são o ponto de partida para o desenvolvimento de relações que permitem o cálculo das propriedades termodinâmicas a partir das propriedades intensivas do sistema (temperatura, pressão e potencial químico). O interesse é na determinação da diferença de uma determinada propriedade entre dois estados distintos não sendo tão relevante seu valor absoluto, por esse motivo é interessante avaliar a forma diferencial. Para funções contínuas multivariáveis a diferencial pode ser escrita em termos das derivadas parciais em relação as variáveis independentes. Para o caso da energia interna e da entropia tem-se:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S,V,N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{A.6})$$

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} dV + \sum_{i=1}^r \left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{S,U,N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{A.7})$$

As derivadas parciais que surgem nas equações A.6 e A.7 são definidas como variáveis intensivas do sistema e na abordagem de Callen são convenientemente definidas em termos da temperatura, pressão e potencial químico.

Para a energia interna tem-se:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \equiv T \quad , \text{temperatura} \quad (\text{A.8})$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \equiv -P \quad , \text{pressão} \quad (\text{A.9})$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S,V,N_{j \neq i}} \equiv \mu_i \quad , \text{potencial químico} \quad (\text{A.10})$$



Para as derivadas parciais da entropia:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} \equiv \frac{1}{T} \quad (\text{A.11})$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,N} \equiv \frac{P}{T} \quad (\text{A.12})$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_i} \right|_{U,V,N_{j \neq i}} \equiv -\frac{\mu_i}{T} \quad (\text{A.13})$$

Adicionalmente outras propriedades de interesse podem ser definidas a partir da energia interna, a entalpia  $H$  e a energia livre de gibbs  $G$ :

$$H = U - PV \quad dH = dU - PdV - VdP \quad (\text{A.14})$$

$$G = H - TS \quad dG = dH - TdS - SdT \quad (\text{A.15})$$

Ao substituir as definições das equações A.8 a A.13 nas relações fundamentais (eqs. A.6 e A.7) se obtêm estas relações em termos da variáveis intensivas:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (\text{A.16})$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{T}dN_i \quad (\text{A.17})$$

e conseqüentemente,

$$dH = VdP + TdS + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (\text{A.18})$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \quad (\text{A.19})$$

Estas equações ainda exigem o conhecimento de uma forma funcional relacionando a entropia com as variáveis intensivas do sistema. Pela definição apresentada a temperatura, a pressão e o potencial químico são derivadas parciais de funções de  $S, V, N$  e conseqüentemente são também funções dessas variáveis (eqs. A.20 a A.22).

$$T = T(S, V, N) \quad (\text{A.20})$$

$$P = P(S, V, N) \quad (\text{A.21})$$

$$\mu_i = \mu_i(S, V, N) \quad (\text{A.22})$$

Essas relações das variáveis intensivas com as variáveis extensivas do sistema são

conhecidas como equações de estado e permitem relacionar variáveis mensuráveis com variáveis não mensuráveis como entropia. Na prática não são utilizadas estas funções diretamente mas sim as relações de suas derivadas parciais que são conhecidas como relações de Maxwell. Desta forma as propriedades termodinâmicas podem então ser determinadas diretamente a partir das condições de pressão, temperatura e volume. Para um sistema fechado (no qual não ocorre variação do número de mols) é possível desenvolver expressões em termos da pressão e temperatura ou temperatura e volume para as propriedades termodinâmicas. Para a entalpia e energia interna essas expressões são dadas pelas seguinte equações:

**Energia interna:**

$$dU(T, P) = \left[ C_p - P \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P, N} \right] dT + \left[ -T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P, N} - P \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_{T, N} \right] dP \quad (\text{A.23})$$

$$dU(T, V) = C_v dT + \left[ T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V, N} - P \right] dV \quad (\text{A.24})$$

**Entalpia:**

$$dH(T, V) = \left[ T C_v + V \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V, N} \right] dT + \left[ T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_{V, N} + V \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T, N} \right] dV \quad (\text{A.25})$$

$$dH(T, P) = C_p dT + \left[ V - T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_{P, N} \right] dP \quad (\text{A.26})$$

Onde:

$$C_P = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_{P, N} \quad \text{Capacidade calorífica a pressão constante} \quad (\text{A.27})$$

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_{V, N} \quad \text{Capacidade calorífica a volume constante} \quad (\text{A.28})$$

A partir dos postulados do Callen foi possível definir a energia interna em termos da entropia, do volume e do número de mols do sistema, adicionalmente a definição das propriedade intensivas do sistema em termos das derivadas parciais da energia interna permitiram escrever uma forma diferencial para  $U$  mas ainda em termos da entropia que é uma variável que não pode ser medida. Finalmente a existência de equações de estados e a relação entre suas derivadas parciais permitiram o desenvolvimento de equações capazes de determinar a propriedades termodinâmicas.

Contudo uma abordagem distinta confere praticidade na determinação das propriedades termodinâmicas. Esta abordagem elege a energia livre de Gibbs como função geradora para determinação das demais propriedades e no lugar de determi-

nar a variação da propriedade entre dois estados distintos, nesta abordagem procura-se determinar a variação da propriedade em relação a um estado de referência ideal nas mesmas condições de pressão e temperatura. O objetivo passa a ser a determinação da propriedade residual  $M^R$ , definida como a diferença entre a propriedade  $M$  real no sistema e aquela avaliada a partir do modelo de gás ideal  $M^{gi}$ , isto é,  $M^R(T, P) = M(T, P) - M^{gi}(T, P)$ .

Avaliando a derivada do quociente  $G/RT$  e substituindo  $G$  por sua definição  $G = H - TS$  e  $dG$  pela equação A.19 é possível obter as seguintes equações respectivamente:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT \quad (\text{A.29})$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT + \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i}{RT}dN_i \quad (\text{A.30})$$

A equação A.30 é genérica e pode ser escrita para um modelo de gás ideal:

$$d\left(\frac{G^{gi}}{RT}\right) = \frac{V^{gi}}{RT}dP - \frac{H^{gi}}{RT^2}dT + \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i^{gi}}{RT}dN_i \quad (\text{A.31})$$

A subtração da equação A.30 pela equação A.31 fornece a relação fundamental das propriedades residuais (eq. A.32). Como  $G^R/RT$  é uma função de  $P, T$  e  $N_i$ , sua diferencial pode ser representada também em termos de suas derivadas parciais (eq. A.33).

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT + \sum_{i=1}^r \frac{\mu_i^R}{RT}dN_i \quad (\text{A.32})$$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \left[\frac{\partial G^R/RT}{\partial P}\right]_{T,N} dP + \left[\frac{\partial G^R/RT}{\partial T}\right]_{P,N} dT + \sum_{i=1}^r \left[\frac{\partial G^R/RT}{\partial N_i}\right]_{P,T,N_{j \neq i}} dN_i \quad (\text{A.33})$$

A partir da equação A.32 todas as propriedades residuais do sistema podem ser definidas em termos da energia livre de Gibbs residual. Essas relações são obtidas identificando os termos semelhantes nas equações A.33 e A.32.

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \left[ \frac{\partial G^R/RT}{\partial N_i} \right]_{P,T,N_{j \neq i}} \quad (\text{A.34})$$

$$\frac{V^R}{RT} = \left[ \frac{\partial G^R/RT}{\partial P} \right]_{T,N} \quad (\text{A.35})$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[ \frac{\partial G^R/RT}{\partial T} \right]_{P,N} \quad (\text{A.36})$$

e conseqüentemente relações para energia interna e entropia também podem ser obtidas a partir de suas definições:

$$\frac{U^R}{RT} = -T \left[ \frac{\partial G^R/RT}{\partial T} \right]_{P,N} - P \left[ \frac{\partial G^R/RT}{\partial P} \right]_{T,N} \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{S^R}{RT} = -T \left[ \frac{\partial G^R/RT}{\partial T} \right]_{P,N} - \frac{G^R}{RT} \quad (\text{A.38})$$

A partir desta formulação uma vez obtido um modelo de  $G^R/RT$  que represente adequadamente o sistema as demais propriedades são prontamente estabelecidas bastando apenas computar as derivadas parciais de  $G^R/RT$ . Esses modelos de energia de Gibbs residual estão diretamente relacionados ao comportamento PVT do sistema e portanto podem ser representado a partir de uma equação de estado apropriada. Para se obter  $G^R$  em termos de uma equação de estado é preciso realizar a integração da equação A.29 desde a pressão 0 até uma pressão  $P$  arbitrária, a temperatura constante, o que fornece a equação A.39. A contante de integração que surge é função da temperatura e como o interesse no cálculo da propriedades termodinâmicas é encontrar valores relativos e não absolutos seu valor pode ser arbitrário e é usualmente considerado 0. O fator de compressibilidade  $Z$  é definido como a razão entre o volume molar real e o volume molar do sistema representado no modelo de gás ideal,  $Z = V/V^{gi}$  o que fornece uma expressão para o volume residual em termos do fator de compressibilidade,  $V^R/RT = (Z - 1)$ , que é substituída na equação A.39.

$$\frac{G^R}{RT} = \left( \frac{G^R}{RT} \right)_{P=0} + \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP \quad (\text{A.39})$$

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{A.40})$$

Combinando as equações A.34 a A.38 com a equação A.40 são obtidas expressões

para determinação das propriedades termodinâmicas em função das propriedades intensivas do sistema. Para o caso particular da entalpia essa relação é dada pela equação A.41.

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{A.41})$$

As integrais que surgem nas equações A.40 e A.41 reaparecem na determinação das demais propriedade residuais  $S^R, V^R, U^R$  e portanto a solução dessas integrais é fundamental. É comum admitir uma mudança de variável de integração substituindo a pressão,  $P$ , pela densidade molar,  $\rho = 1/V$ . Desta forma  $P = Z\rho RT$  e  $dP/P = d\rho/\rho + dZ/Z$ . Ao fazer a mudança de variável de integração as seguintes equações são obtidas:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^\rho (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 - \ln Z \quad (\text{A.42})$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^\rho \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 \quad (\text{A.43})$$

É necessário recorrer as equações de estado para relacionar o fator de compressibilidade  $Z$  com as variáveis  $PVT$  e realizar as integrais acima. Neste trabalho serão abordadas apenas equações de estado cúbicas que podem ser representadas para um sistema de vários componentes pela equação A.44.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{(V + \epsilon b)(V + \sigma b)} \quad (\text{A.44})$$

**onde:**  $\epsilon$  e  $\sigma$  são parâmetros de cada equação de estado e  $a(T)$  e  $b$  são propriedades intrínsecas das espécies químicas do sistema:

$$a_i(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{A.45})$$

$$b_i = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{A.46})$$

os parâmetros  $\Omega$ ,  $\Psi$  e a função  $\alpha(T_r)$  são características da equação de estado e  $T_c$  e  $P_c$  são a temperatura e a pressão crítica do componente  $i$  respectivamente. Para misturas são utilizadas regras de misturas simples para computar o parâmetro  $b$  e regras quadráticas para o parâmetro  $a$ . Usualmente considera-se um parâmetro de

interação binária,  $k_{ij}$ , determinado experimentalmente.

$$a(T) = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r z_i z_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A.47})$$

$$b = \sum_{i=1}^r z_i b_i \quad (\text{A.48})$$

**onde:**  $z_i$  é a composição molar do componente  $i$ .

É conveniente expressar a equação A.44 em termos do fator de compressibilidade omitindo-se as variáveis  $PVT$  (eq. A.49) ou ainda substituindo o volume  $V$  pela densidade molar  $\rho$  (eq. A.50).

$$Z = 1 + \beta - q\beta \frac{Z - \beta}{(Z + \epsilon\beta)(Z + \sigma\beta)} \quad (\text{A.49})$$

$$Z = \frac{1}{1 - \rho b} - q \frac{\rho b}{(1 + \epsilon\rho b)(1 + \sigma\rho b)} \quad (\text{A.50})$$

**onde:**

$$\beta(T, P) = \frac{bP}{RT} \quad (\text{A.51})$$

$$q(T, P) = \frac{a(T)}{bRT} \quad (\text{A.52})$$

A equação A.49 é útil para solução das integrais A.42 e A.43. A sua substituição nestas equações e posterior integração fornece expressões analíticas:

$$\int_0^\rho (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} = -\ln(1 - \rho b) - qI \quad (\text{A.53})$$

$$\int_0^\rho \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dq}{dT} I \quad (\text{A.54})$$

**onde:**

$$I = \frac{\rho b}{1 + \epsilon\rho b} = \frac{\beta}{Z + \epsilon\beta}, \quad \text{se } \epsilon = \sigma \quad (\text{A.55})$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{1 + \sigma\rho b}{1 + \epsilon\rho b} \right) = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left( \frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right), \quad \text{se } \epsilon \neq \sigma \quad (\text{A.56})$$

Finalmente com a avaliação das integrais,  $G^R, H^R$  e  $S^R$  podem ser determinadas:

$$\frac{G^R}{RT} = Z - 1 - \ln(Z - \beta) - qI \quad (\text{A.57})$$

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + T \left( \frac{dq}{dT} \right) I \quad (\text{A.58})$$

$$\frac{S^R}{T} = \ln(Z - \beta) + \left( q + T \frac{dq}{dT} \right) I \quad (\text{A.59})$$

e as valores das propriedades são obtidas diretamente através da soma da propriedade residual com a propriedade calculada para o estado de gás ideal. Até aqui foi apresentada a fundamentação para determinação de propriedades termodinâmicas de misturas a partir de equações de estado cúbicas, não tendo sido abordado os aspectos relacionados ao critério de equilíbrio destes sistemas. No próximo item deste capítulo o formalismo para determinação a condição de equilíbrio será apresentado.

### A.3 Equilíbrio Termodinâmico

O segundo postulado de Callen afirma que a entropia é uma propriedade extensiva do sistema e possui a característica particular de possuir o maior valor possível no estado de equilíbrio. Intuitivamente o estado de equilíbrio é aquele estado do sistema no qual as propriedades  $U, V, N$  se estabelecem no espaço garantindo que a função de entropia esteja em um máximo global. Naturalmente a determinação do estado de equilíbrio passa a ser formulado como um problema otimização matemática. Na prática o interesse no problema de equilíbrio químico é encontrar a configuração do sistema e seus subsistemas que garantam este critério matemático. Esta configuração traduz-se em na determinação do número de fases existentes, da composição molar e propriedades de cada uma dessas fases. A partir de seu segundo postuldo CALLEN (1998) demonstra que o princípio de máxima entropia é equivalente ao princípio de mínima energia ( $U, G$  ou  $H$ ).

Um das condições necessárias mas não suficientes para otimização de uma função objetivo é que o vetor gradiente seja nulo. Quando apenas este critério é utilizado o estado de equilíbrio pode ser encontrado em um extremo da função entropia porém não necessariamente em um extremo de máximo. Para se avaliar a estabilidade do estado encontrado recorre-se a métodos de avaliação de estabilidade. Neste caso utiliza-se apenas um critério de otimalidade e o problema de otimização torna-se um problema de solução de sistemas de equações algébricas não lineares.

Considerando o princípio de mínima energia ou máxima entropia os seguintes

critérios são necessários e equivalentes entre si:

$$dS_{Total} = 0 \quad dG_{Total} = 0 \quad (\text{A.60})$$

Sendo assim para  $\pi$  subsistemas em equilíbrio:

$$dS_{Total} = \sum_{j=1}^{\pi} S_j = \sum_{j=1}^{\pi} \left[ \frac{1}{T_j} dU_j + \frac{P_j}{T_j} dV_j + \sum_{i=1}^r \frac{\mu_{i,j}}{T_j} dN_{i,j} \right] \quad (\text{A.61})$$

Admitindo  $\sum_{j=1}^{\pi} dU_j = \sum_{j=1}^{\pi} dV_j = \sum_{j=1}^{\pi} dN_{i,j} = 0$  e através de manipulação algébrica:

$$dS_{Total} = \sum_{j=2}^{\pi} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_j} \right) dU_j + \sum_{j=2}^{\pi} \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_j}{T_j} \right) dV_j + \sum_{j=2}^{\pi} \sum_{i=1}^r \left[ \frac{\mu_{i,1}}{T_1} - \frac{\mu_{i,j}}{T_j} \right] dN_{i,j} \quad (\text{A.62})$$

A condição para que  $dS_{Total}$  seja nula é portanto:

$$T_1 = T_2 = \dots = T_{\pi} \quad (\text{A.63})$$

$$P_1 = P_2 = \dots = P_{\pi} \quad (\text{A.64})$$

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,\pi} \quad (\text{A.65})$$

Ao se utilizar o critério de otimização do vetor gradiente nula a conclusão imediata foi de que a temperatura, a pressão e o potencial químico da espécie  $i$  devem ser iguais em todos os subsistemas no estado de equilíbrio. Já foi desenvolvido anteriormente uma forma de se calcular o potencial químico residual para a espécie  $i$  (eq. A.34):

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \left[ \frac{\partial G^R / RT}{\partial N_i} \right]_{P,T,N_{j \neq i}}$$

A igualdade do potencial químico não é equivalente a igualdade do potencial químico residual. Uma nova escala para o potencial químico denominada fugacidade é útil para o cálculo de equilíbrio. Neste caso há equivalência entre o critério de igualdade de potencial químico e fugacidade.

O teorema de Gibbs fornece o subsídio para determinação do potencial químico para o componente  $i$  em um mistura de gases ideais (eq. A.66). Este modelo foi adotado como base para a expressão do potencial químico de um componente em um mistura real. Para isto foi incorporado o conceito de fugacidade da espécie  $i$ ,  $\hat{f}_i$ . O potencial químico residual é obtido pela subtração direta das equações A.67 e



A.66.

$$\mu_i^{gi} = \Gamma(T) + RT \ln z_i P \quad (\text{A.66})$$

$$\mu_i = \Gamma(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (\text{A.67})$$

$$\mu_i^R = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{z_i P} = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (\text{A.68})$$

**onde:**  $\hat{\phi}_i = \hat{f}_i / z_i P$  é o coeficiente de fugacidade

A conclusão imediata desta definição é a equivalência dos seguintes critérios de equilíbrio:

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,\pi} \quad (\text{A.69})$$

$$\hat{f}_{i,1} = \hat{f}_{i,2} = \dots = \hat{f}_{i,\pi} \quad (\text{A.70})$$

$$z_{i,1} \hat{\phi}_{i,1} P = z_{i,2} \hat{\phi}_{i,2} P = \dots = z_{i,\pi} \hat{\phi}_{i,\pi} P \quad (\text{A.71})$$

O problema de equilíbrio se resume a determinar os coeficientes de fugacidade a partir de equações de estado o que é o mesmo que calcular o o potencial químico residual (eq.A.34):

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \ln \hat{\phi}_i = \left[ \frac{\partial G^R / RT}{\partial N_i} \right]_{P,T,N_{j \neq i}}$$

Um procedimento similar ao desenvolvido para se obter as equações A.57 a A.59 pode ser desenvolvido para se encontrar um expressão para o coeficiente de fugacidade:

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln Z - \beta - \left. \frac{\partial(Nq)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} \quad (\text{A.72})$$

**onde:**

$$\left. \frac{\partial(Nq)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} = q \left( 1 + \frac{1}{a} \left. \frac{\partial(Na)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} - \frac{b_i}{b} \right) \quad (\text{A.73})$$

**que:** para a regra de mistura quadrática dada por A.47 se torna:

$$\left. \frac{\partial(Na)}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^r 2z_i (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) - \sum_{i=1}^r z_i z_j (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{A.74})$$

# Apêndice B

## Código Matlab

### B.1 Identificação de Modelos

```
%Copy and Paste EMSO simulating response to Matlab table
%(using deviation variables)
% Transferring dynamic response data from table to internal variables

y = table(:,2);    %Output Variables
u = table(:,1);    %Input Variable
Ts = 1;           %Sample time in seconds

%Creates an iddata object from time-series data
data = iddata(y,u,Ts);

%tfetest function options
opt = tfestOptions('InitMethod','all','Display','on','SearchMethod','auto');
opt.SearchOption.Tolerance = 1e-6;
np = 1;           %Number of poles
nz = 0;           %Number of zeros

%Optimizing Initial Guess
initsys = tfest(data,np,nz,opt);
initsys.Structure.Denominator.Minimum = [-inf 0]; %Denominator Minimum Bounds
initsys.Structure.Denominator.Maximum = [inf 0]; %Denominator Maximum Bounds

%Optimizing Identification
sys = tfest(data,initsys,opt);
```

# Apêndice C

## Sintonia IMC

O método de sintonia IMC é uma técnica derivada da síntese direta (SD). Na síntese direta propõe-se um modelo dinâmico para a resposta do sistema em malha fechada, os parâmetros de controle são determinados através de um processo simples de identificação algébrica. No IMC também é proposto um modelo porém na sua filosofia o controle do processo só é satisfatório quando o projeto do sistema de controle guarda alguma relação com o processo controlado. Em outras palavras o modelo proposto para o controlador deve conter informações do modelo da planta controlada. Esta discussão sobre o método IMC foi desenvolvida de acordo com RIVERA (1999).

No processo simples representado pela figura C.1 ao se escolher um modelo para o controlador igual ao inverso do modelo da planta isto é,  $C(s) = G(s)^{-1}$ , a resposta dinâmica  $y(t)$  seria idêntica ao sinal de entrada  $y_d(t)$ . Embora este seja um exemplo muito simples onde o efeito de retro-alimentação e perturbações externas são desconsiderados, ele ilustra a relevância de se levar em conta informações da planta no projeto do controlador.

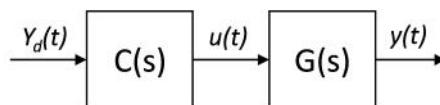


Figura C.1: Processo sem retro-alimentação

Para um processo inserido em uma malha de controle feedback a resposta dinâmica em malha fechada é dada pela equação C.1, onde  $Y_d(s)$  e  $D(s)$  representam os sinais de *set-point* e de distúrbio do processo respectivamente.

$$Y(s) = \frac{G(s)C(s)}{1 + G(s)C(s)}Y_d(s) + \frac{1}{1 + G(s)C(s)}D(s) \quad (C.1)$$

A função de transferência que multiplica o sinal  $D(s)$  é denominada função de sensibilidade,  $S(s)$  enquanto a função que o multiplica o sinal de *set-point* é denominada função de sensibilidade complementar,  $T(s)$ . Note que  $T(s) + S(s)=1$ :

$$S(s) = \frac{1}{1 + G(s)C(s)}$$

$$T(s) = \frac{G(s)C(s)}{1 + G(s)C(s)}$$

Um controle perfeito implica em  $T(s)=1$  e  $S(s)=0$ . Para isso no método IMC é proposto um esquema de controle equivalente a estrutura clássica do controle *feedback*, através da definição de uma função  $Q(s)$  e de um modelo que representa o processo  $\tilde{G}(s)$ . Ambos esquemas de controle se relacionam pelas equações C.2 e C.3.

$$C(s) = \frac{Q(s)}{1 - \tilde{G}(s)Q(s)} \quad (\text{C.2})$$

$$Q(s) = \frac{C(s)}{1 + \tilde{G}(s)C(s)} \quad (\text{C.3})$$

dessa forma a resposta em malha fechada (eq. C.1) em termos de  $Q(s)$  e  $\tilde{G}(s)$  torna-se:

$$Y(s) = \frac{G(s)Q(s)}{1 + Q(s)(G(s) - \tilde{G}(s))} Y_d(s) + \frac{1 - \tilde{G}(s)Q(s)}{1 + Q(s)(G(s) - \tilde{G}(s))} D(s) \quad (\text{C.4})$$

assumindo uma representação perfeita do modelo em relação ao processo, isto é,  $\tilde{G}(s)=G(s)$ , as funções de sensibilidade ficam:

$$S(s) = 1 - \tilde{G}(s)Q(s)$$

$$T(s) = \tilde{G}(s)Q(s)$$

com esta definição o controle perfeito pode ser alcançado fazendo-se:

$$Q(s) = \tilde{G}^{-1}(s) \quad (\text{C.5})$$

Esta última equação é a grande conclusão por trás da metodologia IMC, entretanto é preciso garantir que o sistema de controle seja estável e robusto. Essas exigências são atendidas desde que  $Q(s)$  seja fisicamente realizável. Dois procedimentos foram propostos na metodologia IMC. No primeiro a função  $\tilde{G}(s)$  é fatorada em duas parcelas:

$$\tilde{G}(s) = \tilde{G}_+(s)\tilde{G}_-(s) \quad (\text{C.6})$$

Na primeira parcela são agrupados os termos que contêm tempo morto e zeros positivos (ou com parte real positiva). Apenas a segunda parcela é utilizada no projeto do controlador,  $Q(s) = \tilde{G}_-^{-1}(s)$ . O segundo procedimento visa garantir que o grau do polinômio do numerador não ultrapasse o grau do denominador, isto é realizado pela inclusão de um filtro  $f(s)$  geralmente definido de acordo com a equação C.7, onde  $\lambda$  é um parâmetro de sintonia.

$$f(s) = \frac{1}{(\lambda s + 1)^n} \quad (\text{C.7})$$

Finalmente o projeto de um controlador via IMC passa pela definição de uma função de transferência  $Q(s)$ , fisicamente realizável que pode ser obtida pela equação C.8.

$$Q(s) = \tilde{G}_-^{-1}(s)f(s) \quad (\text{C.8})$$

Para se obter os parâmetros de sintonia de um controlador PID ideal, basta substituir a função  $Q(s)$  na equação C.2 e identificar os parâmetros  $K_C$ ,  $\tau_I$  e  $\tau_D$  na equação a seguir:

$$C(s) = \frac{Q(s)}{1 - \tilde{G}(s)Q(s)} = K_C \left( 1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right)$$

Os valores dos parâmetros de sintonia PID foram determinados e documentados para diversos tipos de funções de transferência, tabelas contendo esses dados podem ser encontrados em RIVERA (1999) e SEBORG *et al.* (2010). Na tabela C.1 estão representadas as sintonias para os modelos mais relevantes nesta dissertação. Para processos contendo zeros é sugerido a aplicação de um filtro de primeira ordem em série com o controlador, de modo que um outro parâmetro deve ser sintonizado,  $\tau_F$ :

$$C(s) = K_C \left( 1 + \frac{1}{\tau_I s} + \tau_D s \right) \left( \frac{1}{\tau_F s + 1} \right)$$

Tabela C.1: Sintonia IMC para PID ideal

G(s)	$K_C K$	$\tau_I(s)$	$\tau_D(s)$	$\tau_F(s)$
$\frac{K}{s}$	$\frac{2}{\lambda}$	$2\lambda$	0	0
$\frac{K}{\tau s + 1}$	$\frac{\tau}{\lambda}$	$\tau$	0	0
$\frac{K}{s(\tau s + 1)}$	$\frac{2\lambda + \tau}{\lambda^2}$	$2\lambda + \tau$	$\frac{2\lambda\tau}{2\lambda + \tau}$	0
$\frac{K}{\tau^2 s + 2\zeta\tau s + s}$	$\frac{2\zeta\tau}{\lambda}$	$2\zeta\tau$	$\frac{\tau}{2\zeta}$	0
$\frac{K(\beta s + 1)}{\tau^2 s + 2\zeta\tau s + s}$	$\frac{2\zeta\tau}{\lambda}$	$2\zeta\tau$	$\frac{\tau}{2\zeta}$	$\beta$