

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ALESSANDRA DE CARVALHO REIS

REMOÇÃO DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM PLATAFORMA *OFFSHORE* VIA
OTIMIZAÇÃO DE TRENS DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS, ABSORÇÃO
QUÍMICA, ABSORÇÃO FÍSICA E HÍBRIDOS

RIO DE JANEIRO

2017

Alessandra de Carvalho Reis

REMOÇÃO DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM PLATAFORMA *OFFSHORE* VIA
OTIMIZAÇÃO DE TRENS DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS, ABSORÇÃO
QUÍMICA, ABSORÇÃO FÍSICA E HÍBRIDOS

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente
do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
de Processos Químicos e Bioquímicos da
Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

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

Dr. Giovani Cavalcanti Nunes, Ph.D.

Rio de Janeiro

2017

Reis, Alessandra de Carvalho.

Remoção de CO₂ de Gás Natural em Plataforma *Offshore* via Otimização de
Trens de Permeação em Membranas, Absorção Química, Absorção Física e Híbridos.
/ Alessandra de Carvalho Reis. - 2017.

xxi, 169 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Rio de Janeiro, 2017.

Orientadores: José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e
Giovani Cavalcanti Nunes.

1. FPSO.
2. Processamento *Offshore* de Gás Natural.
3. Remoção de CO₂.
4. EOR. – Teses. I. Medeiros, José Luiz de (Orient.). Araújo, Ofélia de Queiroz
Fernandes (Orient.). Nunes, Giovani Cavalcanti (Orient.). II. Universidade Federal do
Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

Alessandra de Carvalho Reis

REMOÇÃO DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM PLATAFORMA OFFSHORE VIA
OTIMIZAÇÃO DE TRENS DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS, ABSORÇÃO
QUÍMICA, ABSORÇÃO FÍSICA E HÍBRIDOS

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente
do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
de Processos Químicos e Bioquímicos da
Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aprovada por:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc., EQ/UFRJ – Orientador

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D., EQ/UFRJ – Orientadora

Dr. Giovani Cavalcanti Nunes, Ph.D., Petrobras – Orientador

Profa. Érika Christina Ashton Chrisman, D.Sc., EQ/UFRJ

Prof. Papa Matar Ndiaye, D.Sc., EQ/UFRJ

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc., COPPE/UFRJ

Dra. Ana Paula Musse, D.Sc., Petrobras

Dr. Wilson Mantovani Grava, D.Sc., Petrobras

Rio de Janeiro
2017

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar registrando minha imensa gratidão aos meus pais, Marcia e Alexandre, pela criação, dedicação, conselhos, investimento e muito amor que me foram dados e permitiram que eu concluisse essa grande etapa acadêmica. Amo muito vocês!

Ao meu querido marido, Gabriel Migliano, pelo carinho, paciência, inúmeras palavras de incentivo e traduções. Realmente não poderia ter escolhido melhor parceiro de vida. Te amo!

À Andrea e ao Dr Osvaldo, minha gratidão. Vocês foram fundamentais para a realização deste sonho!

À professora Ofélia por acreditar em mim e aceitar o desafio de me orientar em um doutorado direto. Precisei de muita ajuda por não ter a maturidade acadêmica proporcionada pelo mestrado. Meu agradecimento por todo conhecimento transmitido, paciência, imensa disponibilidade e longas reuniões / conversas. Sem a senhora certamente não teria conseguido concluir esta tese. Muito obrigada!

Ao professor José Luiz pela inquestionável capacidade técnica, disponibilidade e suporte. Sem o senhor também não chegaria até aqui.

Ao professor Giovani por ser acessível e transmitir conhecimentos da prática.

À equipe do H2CIN por todo auxílio, dicas e torcida.

Ao programa TQPB por me proporcionar esta experiência acadêmica e conviver com excelentes professores. À secretaria, por toda ajuda.

À CAPES-Brasil pelo suporte financeiro.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância”.

(John F. Kennedy)

RESUMO

REIS, Alessandra de Carvalho. **Remoção de CO₂ de Gás Natural em Plataforma Offshore via Otimização de Trens de Permeação em Membranas, Absorção Química, Absorção Física e Híbridos.** Rio de Janeiro, 2017. Tese DSc – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

As reservas brasileiras de óleo em águas ultraprofundas apresentam alta razão gás-óleo e teor elevado de CO₂ no gás associado, condições que desafiam o projeto de FPSOs (*Floating Production Storage and Offloading*), devido à área e peso requeridos pelo processamento de gás natural (NG). A remoção de CO₂ é fundamental no processamento de NG para enquadrar especificações de venda, enquanto gera efluente rico em CO₂ para Recuperação Avançada de Petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*), reduzindo emissões e aumentando a produtividade do campo, porém, com o tempo de produção, contribui para o aumento do teor de CO₂ no reservatório. Neste contexto, a tese avalia o projeto do processamento primário de NG em FPSOs. A análise adota três abordagens, focando em separação de CO₂, e direcionando o efluente rico em CO₂ à EOR. A primeira compara alternativas de remoção de CO₂, frente a diferentes %CO₂ no NG bruto, a curto, médio e longo prazo (10, 30 e 50%mol), simultaneamente avaliando o desempenho em termos técnicos e econômicos sob vazão constante de NG bruto de 6 MMsm³/d via simulações em Aspen-Hysys. Nessas condições de carga, a segunda análise avalia a influência do número de estágios de permeação em membranas (MP - *Membrane Permeation*) na separação de CO₂, empregando otimização não linear de trens MP em ambiente GAMS para minimizar a área total MP sob restrição de %CO₂ no NG tratado (<3%mol – Restrição Tipo 1) ou de %CO₂ no fluido de EOR (>75%mol – Restrição Tipo 2). A Restrição Tipo 2 resulta em configuração de separação híbrida, executando remoção bruta via MP e remoção de acabamento via absorção química (CA - *Chemical Absorption*) para especificar CO₂ no NG final. A terceira análise trata de estudo de reservatório avaliando a influência da evolução da vazão e %CO₂ do NG bruto ao longo da operação no desempenho do processamento de NG. Sob as premissas adotadas, o trabalho aponta a tecnologia híbrida MP+CA com 1 estágio MP como mais promissora para remover CO₂ de NG em FPSOs. Adicionalmente, recomenda-se utilizar, como condições de dimensionamento, a vazão máxima de produção de NG e %CO₂ intermediária.

Palavras-chave: FPSO. Processamento Offshore de Gás Natural. Remoção de CO₂. EOR.

ABSTRACT

REIS, Alessandra de Carvalho. CO₂ Removal from Natural Gas in Offshore Platform via Optimization of Membrane Permeation Trains, Chemical Absorption, Physical Absorption and Hybrids Rio de Janeiro, 2017. DSc Thesis – Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Brazilian oil reserves at ultra-deep waters present high gas-oil ratio and elevated CO₂ content in associated gas, which are challenging conditions to the design of FPSO (Floating Production Storage and Offloading) due to the area and weight required by the gas processing. CO₂ removal is essential for gas processing in order to comply with final natural gas (NG) specifications, while producing a CO₂ rich effluent for Enhanced Oil Recovery (EOR), decreasing emissions and increasing field productivity, despite increasing CO₂ content in the reservoir along production lifetime. In this context, this thesis evaluates the design of the gas processing in FPSOs. The analysis adopts three approaches focusing on CO₂ removal and considering the CO₂ rich effluent to EOR. The first one compares CO₂ removal alternatives under different %CO₂ in raw NG in short, medium and long term (10, 30 and 50% mol), simultaneously evaluating technical and economic performance at constant flow rate of raw NG of 6 MMsm³/d via Aspen-HYSYS simulations. With the same feed conditions, the second analysis evaluates the influence of number of membrane permeation (MP) stages in CO₂ removal, employing non-linear optimization of MP arrangements, within GAMS environment to minimize MP total area subjected to constraints of %CO₂ in treated NG (< 3%mol – Type 1 Constraint) or of %CO₂ in the EOR fluid (> 75% mol – Type 2 Constraint). Type 2 Constraint results in hybrid separation arrangement, with MP performing bulk removal and finishing removal via chemical absorption (CA) in order to attain %CO₂ specifications in the final NG. The third analysis presents a reservoir study in order to evaluate the influence of the evolution of the flow rate and %CO₂ of raw NG along the operation horizon in the performance of the NG processing plant. Under the adopted assumptions, this work indicates MP+CA hybrid technology with 1 MP stage as the most promising alternative for CO₂ removal from NG in FPSOs. In addition, it is recommended to use as sizing conditions, the maximum production flow rate and intermediate %CO₂ in the raw NG.

Keywords: FPSO. Offshore Natural Gas Processing. CO₂ Removal. EOR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Evolução das reservas provadas de NG, por localização (Terra e Mar).....	7
Figura 2.2. Processamento de NG no <i>topside</i> de FPSOs em reservatórios do pré-sal brasileiro.	
.....	10
Figura 3.1: Representação de um estágio MP.....	16
Figura 3.2: Tipos de módulos MP: (a) HF e (b) SW.....	17
Figura 3.3: Vazão versus % de CO ₂ no NG, indicando a tecnologia ideal a ser empregada na remoção do CO ₂	20
Figura 3.4. Diagrama conceitual de processos com Tecnologias Simples de separação de CO ₂ : (a) Processo MP, (b) Processo PA e (c) Processo CA.....	23
Figura 3.5. Diagrama conceitual de processos com Tecnologias Híbridas de separação de CO ₂ : (a) Processo PA+MP, (b) Processo MP+CA, (c) Processo MP+MP.....	26
Figura 3.6: Cálculo para diferença de pressões parciais para permeação co-corrente.....	29
Figura 3.7: Cálculo para diferença de pressões parciais para permeação contracorrente.....	29
Figura 3.8. Desempenho dos processos para o indicador de Demanda Energética - <i>PD</i> (MW).	
.....	37
Figura 3.9. Desempenho dos processos para o indicador de Demanda Energética Específica - <i>sPD</i> (GJ-e/tCO ₂ injetado).....	38
Figura 3.10. Desempenho dos processos para o indicador de Emissões de CO ₂ Específicas – <i>sCO₂em</i> (tCO ₂ emitido/tCO ₂ injetado).....	38
Figura 3.11. Desempenho dos processos para o indicador de Perdas de HC para a Injeção – <i>HC_{Losses}</i> (kJ injetado gas/kJ alimentado).....	39
Figura 3.12. Desempenho dos processos para o indicador de <i>Footprint</i> Específico – <i>sFP</i> (m ² /MW NG exportado).....	39
Figura 3.13. Desempenho dos processos para o indicador de Taxa Energética – <i>ER</i> (MW-e/GW NG exportado), evidenciando a quantidade de energia gerada.....	40
Figura 3.14. Indicador global <i>WPTC</i> de cada tecnologia para as três cargas avaliadas.....	41
Figura 4.1: Módulo HF com escoamento paralelo 1D (eixo z) de retentado e permeado.....	47
Figura 4.2: Respostas Observadas (<i>Averages</i>) versus Respostas Preditas após o ajuste de <i>REC^L_{CH4}</i> (%) com a Equação (4.13).....	53
Figura 4.3: SR <i>REC^L_{CH4}</i> (%) versus <i>F₂=PP_{CH4}(bar)</i> , <i>F₃=A/Feed(m²/(Nm³/h))</i> para 03 Níveis dos demais Fatores com Respostas Observadas (<i>Averages</i>) e Planos de Limites de 95% de Confiança para Respostas Corretas.....	54
Figura 4.4: Respostas Observadas (<i>Averages</i>) versus Respostas Preditas após o ajuste de <i>REC^L_{CO2}</i> (%) com a Equação (4.14).....	56

Figura 4.5: SR $REC^L_{CO_2}$ (%) versus $F_2=PP_{CO_2}(bar)$, $F_3=A/Feed(m^2/(Nm^3/h))$ para 03 Níveis dos demais Fatores com Respostas Observadas (Averages) e Planos de Limites de 95% de Confiança para Respostas Corretas.	57
Figura 4.6. Configurações MP avaliadas: (a) um estágio (1S), (b) dois estágios (2S) e (c) três estágios (3S).	58
Figura 4.7. Etapas de Resolução do Problema.	60
Figura 4.8. Alternativas de processamento offshore de NG resultantes das Restrições Tipo 1 (Processo 1) e Tipo 2 (Processo 2).	62
Figura 4.9. %CO ₂ e área MP ($10^3 m^2$): (a) %CO ₂ no IG – Restrição Tipo 1 ativa; (b) %CO ₂ no NG – Restrição Tipo 2 ativa; (c) Área MP – Restrição Tipo 1 ativa; (d) Área MP – Restrição Tipo 2 ativa. (X = Restrição Tipo 2 não cumprida).	67
Figura 4.10. LCC (US\$/GJ-ENG) das configurações de processamento de NG: (a) LCC (US\$/GJ-ENG) relativo ao Processo 1, (b) LCC (US\$/GJ-ENG) para o Processo 2.....	70
Figura 4.11. Perdas de HC (kJ-IG/kJ-NG bruto) das configurações de processamento de NG: (a) Perdas de HC (kJ-IG/kJ- NG bruto) para o Processo 1 (b) Perdas de HC (kJ-IG/kJ- NG bruto) para o Processo 2. (X = Restrição Tipo 2 não cumprida).....	72
Figura 4.12. Footprint do Processo (m^2): (a) Footprint dos skids de compressor (m^2) para o Processo 1; (b) Footprint dos skids de compressor (m^2) para 2; (c) Footprint do skid MP (m^2) para o Processo 1; (d) Footprint do skid MP (m^2) para 2; (e) Footprint do skid CA (m^2) para o Processo 1 (inexistente); (f) Footprint do skid CA (m^2) para 2; (g) Footprint total (m^2) para o Processo 1; (h) Footprint total (m^2) para 2.....	73
Figura 5.1. Curva de Produção de Gás de um FPSO.....	78
Figura 5.2: Desenho das correntes – EOR.....	78
Figura 5.3. Perfil Temporal de CO ₂ no Reservatório	82
Figura 5.4. Perfis de Produção e de CO ₂ (reservatório), evidenciando os pontos de análise... <td>83</td>	83
Figura 5.5. Perfis de CAPEX (CAPEX Total, CAPEX Específico 1 e CAPEX Específico 2) para cada FPSO. CAPEX Específico 1 = CAPEX Total / energia associada à RNG. CAPEX Específico 2 = CAPEX do FPSO Dimensionante (M\$ 235) / energia associada à RNG.	86
Figura 5.6. Valores de CAPEX referentes aos Skids MP e CA em função do teor de CO ₂ na carga, destacando o “FPSO Dimensionate”.....	87
Figura 5.7. Perfis de Footprints (Footprint Total, Footprint Específico 1 e Footprint Específico 2) para cada FPSO. Footprint Específico 1 = Footprint Total / energia associada à RNG. Footprint Específico 2 = Footprint do FPSO Dimensionante (1521 m^2) / energia associada à RNG.....	88
Figura 5.8. Valores de Footprint referentes aos Skids MP e CA em função do teor de CO ₂ na carga, destacando o “FPSO Dimensionate”.	89
Figura 5.9. Perdas de Hidrocarbonetos.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Especificações do Gás Natural (Região Sudeste).....	8
Tabela 2.2: Dados de FPSOs em UDW do Pré-sal brasileiro.	12
Tabela 3.1. Fornecedores de membranas.....	17
Tabela 3.2. Cargas estudadas de NG bruto.....	22
Tabela 3.3: Premissas técnicas utilizadas nas simulações.....	31
Tabela 3.4. Premissas econômicas adotadas.	33
Tabela 3.5. Indicadores técnicos de desempenho.....	35
Tabela 3.6. Indicadores econômicos das tecnologias selecionadas (30% de CO ₂ no NG).	42
Tabela 4.1 Valores analisados de cada fator em RS REC_{CH4}^L (%).	51
Tabela 4.2 Parâmetros para RS REC_{CH4}^L (%).	52
Tabela 4.3 Valores analisados de cada fator em RS REC_{CO2}^L (%).	54
Tabela 4.4 Parâmetros para RS REC_{CO2}^L (%).	55
Tabela 4.5. Premissas adotadas nos equipamentos da MP.	61
Tabela 4.6. Premissas técnicas utilizadas nas simulações.	64
Tabela 4.7. Premissas econômicas adotadas.	65
Tabela 5.1. Premissas adotadas na construção da curva de produção.....	77
Tabela 5.2. Premissas utilizadas nas abordagens	79
Tabela 5.3. Cargas Estudadas	83
Tabela 5.4. Dados dos Equipamentos para o caso Dimensionante.	85

NOMENCLATURA GERAL

Siglas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CA	<i>Chemical Absorption</i>
CAPEX	<i>Capital Expenditures</i>
C ₂	Etano
C ₂₊	Etano e mais pesados
C ₃	Propano
i-C ₄	iso-Butano
n-C ₄	n-Butano
i-C ₅	iso-Pentano
n-C ₅	n-Pentano
C ₆₊	Hexano e mais pesados
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONOPT	<i>GAMS Continuous Optimizer</i>
CW	<i>Cooling Water (35°C-50°C)</i>
DEA	Dietanolamina
DW	<i>Deep Water</i>
EE	Energia Elétrica
E&P	<i>Produção e Exploração</i>
ENG	<i>Exported Natural Gas</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
EOS	<i>Equação de Estado</i>
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i>
GAMS	<i>General Algebraic Modeling System</i>
GOR	<i>Gas to Oil Ratio</i>
HC	Hidrocarbonetos
HCDP	<i>Hydrocarbon Dew-Point</i>
HCDPA	<i>Hydrocarbon Dew-Point Adjustment</i>

<i>HF</i>	<i>Hollow Fiber</i>
H_2S	Gás Sulfídrico ou Sulfeto de Hidrogênio
<i>IG</i>	<i>Injection Gas</i>
<i>IHC</i>	<i>HC injetado</i>
<i>JT</i>	<i>Joule-Thompson</i>
<i>LCC</i>	<i>Life Cycle Costs</i>
<i>LHV</i>	<i>Lower Heating Value</i>
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MMNm^3/d	Milhão de Normal Metros Cúbicos por Dia
MMsm^3/d	Milhão de <i>Standard</i> Metros Cúbicos por Dia
<i>MP</i>	<i>Membrane Permeation</i>
N_2	Gás Nitrogênio
<i>NG</i>	<i>Natural Gas</i>
<i>NLP</i>	<i>Non Linear Programming</i>
<i>OPEX</i>	<i>Operational Expenditures</i>
<i>PA</i>	<i>Physical Absorption</i>
<i>PC</i>	<i>Propylene Carbonate</i>
<i>PHW</i>	<i>Pressurized Hot Water (120°C-190°C)</i>
PTC_{ik}	<i>Performance of Technology Alternative i in Category k</i>
<i>PZ</i>	Piperazina
<i>RMP</i>	<i>Rigorous Membrane Permeation</i>
<i>RNG</i>	<i>Raw Natural Gas</i>
<i>SPM2010</i>	<i>Simulador de Permeação em Membranas</i>
<i>SR</i>	<i>Surface Response</i>
<i>TEC</i>	<i>ton de CO₂ emitido</i>
TETA	Trietilenotetramina
<i>TIC</i>	<i>ton de CO₂ injetado</i>
<i>UDW</i>	<i>Ultra-Deep Water</i>
<i>UOE</i>	<i>User Operation Extension</i>
<i>VLCC</i>	<i>Very Large Crude Carrier</i>
<i>WDP</i>	<i>Water Dew-Point</i>
<i>WDPA</i>	<i>Water Dew-Point Adjustment</i>

Símbolos

A	Área de Permeação ou Área de Troca Térmica (m^2)
$A/FEED$	Área de Permeação por Unidade de Carga ($m^2/(Nm^3/h)$)
D	Diâmetro do Vaso (m)
D_{Abs}	Diâmetro da Absorvedora (m)
D_{Reg}	Diâmetro da Regeneradora (m)
ER	Taxa de Energia (kWe/GW-ENG)
f	Função Objetivo da Otimização NLP do Problema PM (m^2)
F	Vazão da Carga (mol/s ou kmol/h)
F_1	Recuperação de CH_4 ou CO_2 no Permeado (%)
F_2	Recuperação de CH_4 ou CO_2 no Permeado (%)
F_3	Fator de Área por Unidade de Carga ($m^2/(Nm^3/h)$)
F_{3i}	Fator de Área por Unidade de Carga para Cada Estágio i ($m^2/(Nm^3/h)$)
F_4	Pressão de Descarga do Permeado (bar)
F_5	Temperatura da Carga (K)
F_{FEEDI}	Vazão Molar da Alimentação de Cada Estágio (Nm ³ /h)
$FP_{Compressor}^{Skid}$	<i>Footprint</i> do skid de compressores (m^2)
FP_{CA}^{Skid}	<i>Footprint</i> do skid CA (m^2)
FP_{MP}^{Skid}	<i>Footprint</i> do skid MP (m^2)
H	Altura do Vaso (m)
HC_{Losses}	Perdas de HC no Gás Injetado (kJ-IHC/kJ-feed)
k	Parâmetro Relativo à Perda de Carga (m/s)
L	Fase Permeado
L_i	Taxa de Permeação de Componente i (MMSCMD)
PD	Demanda Energética (MW)
P_{carga}	Pressão da Carga (bar)
P_L	Pressão do Permeado (bar)
P_{PERM}	Pressão de Descarga do Permeado (bar)
ΔP	Queda de Pressão (bar)

ΔPP	Variação de Pressão Parcial (bar)
PP_{CH_4}	Pressão Parcial de CH ₄ na Carga (bar)
PP_{CO_2}	Pressão Parcial de CO ₂ na Carga (bar)
P_v	Pressão do Retentado (bar)
Q	Taxa de Calor Trocado (W)
Q_v	Vazão Mássica de Vapor (kg/s)
$REC^L_{CH_4}$	Recuperação de CH ₄ no Permeado (%)
$REC^L_{CO_2}$	Recuperação de CO ₂ no Permeado (%)
sCO_2em	Emissões de CO ₂ Específicas (TEC /TIC)
sFP	<i>Footprint</i> Específico (m ² /MW-ENG)
sPD	Demanda Energética Específica (GJe/TIC)
t	Tempo (anos)
T_{FEED}	Temperatura da Carga (K)
T_{IN}	Temperatura de entrada (K)
T_{OUT}	Temperatura de saída (K)
ΔT^{LN}	Média Logarítmica de Temperaturas (K)
U	Coeficiente Global de Troca Térmica (W/m ² K)
Ui	Permeância do Componente (MMSCMD/m ² .bar)
v	Velocidade Máxima de Vapor (m/s)
V	Fase Retentado
x	Vetor Composição Molar do Permeado
Y	Vetor Composição Molar do Retentado
y_i	Fração Molar de Cada Componente
Z	Vetor Composição Molar da Carga

Símbolos Gregos

$\Delta \Pi_i^{LN}$	Média Logarítmica das Diferenças de Pressões Parciais do Componente i (bar)
ρ_L	Densidade do Líquido (kg/m ³)
ρ_v	Densidade do Vapor (kg/m ³)

NOMENCLATURA ESPECÍFICA MODELO RMP

Subscritos e Sobrescritos

L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
k	Componente k
E	Referente ao Exterior do casco

Siglas

$RMME$	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa, Momentum e Energia (ver <i>RMP</i>)
RMP	<i>Rigorous Membrane Permeation</i> – Estratégia de resolução rigorosa do modelo <i>MPM</i> utilizando contexto <i>RMME</i> completo
MPM	Modelo de Permeação em Membranas <i>Hollow-Fiber</i> em contexto <i>RMME</i>
SPM	Simulador de Processos de Permeação em Membranas

Parâmetros Geométricos e Físicos

a	Área de transferência por unidade de volume (m^{-1})
D	Diâmetro (m) do casco
D_V, D_L	Diâmetros hidráulicos (m) de escoamento de fases
	$D_V = \frac{4S_V}{\delta\sigma_V}, \quad D_L = \frac{4S_L}{\delta\sigma_L}$
ϵ_V, ϵ_L	Rugosidades (m) de superfícies de contato com as fases
g	Aceleração Gravitacional (9.81 m/s^2)
θ	Ângulo Axial da Unidade com a horizontal (rd)
S, Z_C	Seção (m^2) e comprimento (m) do casco
	$S = \frac{\pi D^2}{4}$
$Sa = n\pi d_o$	Área de permeação por unidade de comprimento do casco (m)
S_V, S_L	Seções (m^2) de escoamento em cada fase

T_E	Temperatura exterior ao casco (K)
Ω, Ω_E	Coeficientes de transferência de calor entre retentado e permeado e entre o casco e o exterior (W/s.m ² .K)

Propriedades

\bar{C}_P^V, \bar{C}_P^L Capacidades caloríficas molares (J/mol.K) a pressão constante de cada fase

\bar{E}_k^V, \bar{E}_k^L Energias parciais molares (J/mol) de espécie k no escoamento em cada fase

$$\bar{E}_k^V = \bar{H}_k^V + \frac{M_k}{2} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 + M_k \cdot g \cdot h(z)$$

$$\bar{E}_k^L = \bar{H}_k^L + \frac{M_k}{2} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 + M_k \cdot g \cdot h(z)$$

f_V, f_L Fatores de atrito de Darcy em cada fase

\hat{f}_K^V, \hat{f}_K^L Fugacidades (bar) de K em cada fase

K_K Permeância da espécie k [(mol)/(s.m².bar)]

M_k Massa molar de k (kg/mol)

M_V, M_L Massas molares de fases V e L

$$M_V = \frac{\sum_K V_K M_K}{\sum_K V_K} = \frac{q_V}{V}, \quad M_L = \frac{\sum_K L_K M_K}{\sum_K L_K} = \frac{q_L}{L}$$

ρ_V, ρ_L Densidades de fases (kg/m³)

Números de Reynolds

$$\Re e_V, \Re e_L \quad \Re e_L = \frac{4q_L}{\mathcal{O}_L \mu_L}, \quad \Re e_V = \frac{4q_V}{\mathcal{O}_V \mu_V}$$

Variáveis

N_K	Fluxo (mol/s.m ²) de permeação de espécie K
N_K	Número de moles da espécie K , em contexto de cálculo de propriedades termodinâmicas
N	Fluxo molar total de permeação (mol/s.m ²)
P_V, P_L	Pressões em cada fase (Pa)
Ψ_V, Ψ_L	Tensão cisalhante em superfícies de contato de fases V e L (Pa)
q_V, q_L	Vazões mássicas (kg/s) de fases V e L
$q = \sum_K M_K N_K$	Fluxo mássico de permeação (kg/s.m ²)
T_V, T_L	Temperaturas em cada fase (K)
V_K, L_K	Taxa (mol/s) de espécie k no retentado e no permeado
V, L	Vazões molares de fases (mol/s)
z	Variável Independente Posição Axial no casco (m)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Estrutura da Tese	4
2	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	6
2.1	CENÁRIO OFFSHORE	6
2.2	O GÁS NATURAL	7
2.3	DESTINO DO CO₂ NO PRÉ-SAL BRASILEIRO	8
2.4	PROJETO DE FPSO	10
3	ANÁLISE COMPARATIVA DE TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM FPSOS	15
3.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	15
3.2	SIMULAÇÕES DOS PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂.....	22
3.2.1	Tecnologias de Remoção de CO₂ Avaliadas.....	22
3.2.2	Modelo CO2PERM	28
3.2.3	Premissas Técnicas.....	30
3.3	ANÁLISE ECONÔMICA.....	32
3.4	ESTIMATIVA DE FOOTPRINT.....	33
3.4.1	Skids de Compressão.....	33
3.4.2	Skids MP	34
3.4.3	Skids CA e PA	34
3.5	INDICADORES DE DESEMPENHO DOS PROCESSOS	35
3.5.1	Indicadores Técnicos.....	35
3.5.2	Indicador Econômico	36
3.6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
3.6.1	Avaliação Técnica.....	37
3.6.2	Avaliação Econômica	41

3.7	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	42
4	CONFIGURAÇÃO ÓTIMA DE TRENS DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS	43
4.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	43
4.2	OTIMIZAÇÃO COM RESTRIÇÕES.....	44
4.2.1	Programação Não Linear (NLP).....	44
4.3	GENERAL ALGEBRAIC MODELING SYSTEM – GAMS	45
4.3.1	Solver CONOPT	46
4.4	MODELAGEM MP	46
4.4.1	Modelo RMP (<i>Rigorous Membrane Permeation</i>)	46
4.4.2	Modelo de Superfície de Resposta	50
4.5	CONFIGURAÇÕES MP	57
4.6	OTIMIZAÇÃO DE TRENS DE MP	58
4.6.1	Premissas.....	60
4.6.2	Função Objetivo	61
4.7	SIMULAÇÕES DE PROCESSOS.....	62
4.8	PARÂMETROS DE DESEMPENHO DOS PROCESSOS.....	64
4.8.1	LCC	64
4.8.2	Perdas de HC	66
4.8.3	Footprint	66
4.9	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	66
4.9.1	Otimização em GAMS	66
4.9.2	Parâmetros de Desempenho dos Processos.....	69
4.10	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	74
5	INFLUÊNCIA SIMULTÂNEA DA VAZÃO E TEOR DE CO₂ DA CORRENTE DE PRODUÇÃO NO PROJETO DE FPSOs.....	76
5.1	PERFIL DE PRODUÇÃO DE GÁS DE FPSO	76
5.2	PERFIL DE % DE CO ₂ NO RESERVATÓRIO.....	78

5.2.1 Abordagem 1	80
5.2.2 Abordagem 2	81
5.3 SIMULAÇÕES.....	82
5.3.1 Cargas	83
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
5.4.1 Dimensionamento	84
5.4.2 CAPEX	84
5.4.3 Footprint	87
5.4.4 Perdas de HC	89
5.5 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS	90
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	91
REFERÊNCIAS	93
APÊNDICE	102
APÊNDICE A – FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS SIMULADOS EM ASPEN-HYSYS	102
A.1 Fluxogramas Referentes ao Capítulo 3	102
A.2 Fluxogramas Referentes aos Capítulos 4 e 5	108
APÊNDICE B – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES EM ASPEN-HYSYS	110
B.1 Corrente Gasosa Resultante do Processo JT Referente ao Capítulo 4	110
B.2 Corrente Gasosa Resultante do Processo JT Referente ao Capítulo 5	112
APÊNDICE C – RESULTADOS DAS OTIMIZAÇÕES EM GAMS (FIGURA 4.6).....	115
C.1 Correntes Resultantes do Skid MP Referentes ao Capítulo 4	115
C.2 Correntes Resultantes do Skid MP Referentes ao Capítulo 5	125
APÊNDICE D – DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS.....	128
D.1 – Métodos	128
D.1.1 Compressores	128
D.1.2 Trocadores de Calor	128

D.1.3 Vasos	129
D.2 – Dimensionamento Referente ao Capítulo 3	131
D.3 – Dimensionamento Referente ao Capítulo 4	134
D.4 – Dimensionamento Referente ao Capítulo 5	152
APÊNDICE E – ANÁLISE ECONÔMICA	157
E.1 – Resultados Referentes ao Capítulo 4	157
E.2 – Resultados Referentes ao Capítulo 5	159
APÊNDICE F – INDICADORES DE DESEMPENHO	160
F.1 – Resultados Referentes ao Capítulo 4.....	160
F.2 – Resultados Referentes ao Capítulo 5.....	162
APÊNDICE G – PERFIL TEMPORAL DE PRODUÇÃO E DE % CO ₂ NO RESERVATÓRIO	163
APÊNDICE H – TRABALHOS PUBLICADOS.....	164

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

As reservas de petróleo do pré-sal brasileiro apresentam alta razão gás-óleo (superior a 250 sm³/m³), sendo o gás associado rico em CO₂ (Gaffney, Cline & Associates, 2010). Entretanto, para ser comercializado em território nacional, o gás natural (NG, *natural gas*) deve conter no máximo 3%mol de CO₂ (ANP, 2008). Portanto, a remoção de CO₂ é uma etapa essencial no processamento primário de gás natural e representa um grande desafio tecnológico ao projeto de uma FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*), devido ao impacto de área e peso da planta de gás, que são restrições relevantes para essas unidades.

Outra questão importante é a destinação das correntes ricas em CO₂ geradas nos processos de separação. Uma solução, já implementada em campos *offshore*, é a reinjeção dessas correntes nos próprios reservatórios de produção, que além de servir como destino para o CO₂ capturado, aumenta a produtividade do reservatório, agregando valor econômico ao CO₂. Vale destacar que a reinjeção contínua de CO₂ contribui para o aumento gradual no conteúdo de CO₂ (%) no reservatório e consequentemente, ao longo do tempo de operação, espera-se que o teor de CO₂ no gás natural produzido aumente, impondo a necessidade de flexibilidade na tecnologia de separação de CO₂ *offshore*.

É relevante na definição da estratégia de processamento que o atendimento da regulamentação do teor de CO₂ no gás comercializado possa ser totalmente alcançado no processamento primário, ou apenas parcialmente obtido em unidade de processamento *offshore* e finalizado em Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), no continente. Contudo, observa-se a escalada de políticas e regulamentações ambientais que restringem emissões de CO₂, (Sightlight Institute, 2017; Instituto Escolhas, 2015). Nesse contexto, o CO₂ separado em UPGN deverá no médio prazo ser comprimido e destinado a armazenamento geológico, fortemente incentivando a adoção de restrição de 3% de CO₂ no gás comercializado em etapa *offshore* e destinação a EOR.

O projeto de FPSOs em águas ultraprofundas (UDW, *Ultra-deepwaters*) incentiva esta pesquisa, que consiste em comparar, simultaneamente, em termos técnicos e econômicos, tecnologias de separação de CO₂, considerando a reinjeção como destino para o CO₂. Os desempenhos das alternativas foram comparados frente a teores crescentes em CO₂ (10, 30 e

50% mol) na carga de gás natural bruto. O estudo considerou a vazão de produção de gás constante (6 MMsm³/d) ao longo do ciclo de vida do projeto (20 anos).

No contexto estudado, a permeação em membranas (MP – *Membrane Permeation*) possui vantagem competitiva em relação às outras tecnologias, devido à sua modularidade. Ao conectar módulos MP, a unidade de separação pode se adaptar prontamente às variações de vazão e composição da carga. A configuração de módulos MP com conteúdo de CO₂ e vazão variáveis, com impacto no *footprint* (área) total, caracterizam um problema de Programação Não-Linear desafiador. Com isso, outro foco de análise desta tese é a otimização de trens de MP, com o objetivo de minimizar a área total MP, resultando em *footprint* mínimo, sob duas restrições: teor de CO₂ no gás natural tratado (Restrição Tipo 1) ou perdas de CH₄ (Restrição Tipo 2) no gás injetado (corrente rica em CO₂). Esse estudo foi realizado nas mesmas condições de carga do anterior.

Diferentemente do abordado nessas duas análises, a vazão de produção de gás e respectivo teor de CO₂ ao longo do tempo de operação de uma FPSO não são constantes, o que motivou um último estudo que visou avaliar a influência simultânea da vazão e do teor de CO₂ no gás natural bruto sobre o desempenho do processamento de gás de FPSO.

1.2 Objetivos

A pesquisa visa análise de projetos de processamento de gás natural em FPSO, guiada por três objetivos centrais, e respectivos objetivos específicos, enumerados a seguir.

1. Análise comparativa em bases técnica e econômica de tecnologias de separação de CO₂ de gás natural em contexto *offshore*.
 - Simular em Aspen-Hysys alternativas de remoção de CO₂ para o processamento *offshore* de gás natural, envolvendo permeação em membranas (MP – *Membrane Permeation*), absorção química (CA – *Chemical Absorption*) e absorção física (PA – *Physical Absorption*), sob arranjos em três configurações simples (MP, PA e CA) e três configurações híbridas (PA+MP, MP+CA e MP+MP). Para o modelo MP, utilizou-se a UOE (*User Operation Extension*) em Aspen-Hysys desenvolvida no Lab. H2CIN da Escola de Química da UFRJ (De Medeiros et al., 2009);

- Avaliar o desempenho técnico dessas tecnologias de remoção de CO₂ frente a três cargas de gás natural bruto em diferentes teores de CO₂, através dos seguintes indicadores: demanda energética, demanda energética específica, emissões de CO₂ específicas, perdas de hidrocarbonetos para injeção, *footprint* específico e taxa de energia. A posterior normalização desses indicadores, permite agregar os indicadores propostos em um indicador global, de forma a selecionar as alternativas com melhores desempenhos técnicos;
 - Realizar o dimensionamento dos equipamentos das tecnologias com melhores resultados técnicos para cálculo de custos de capital (*CAPEX*) e operacionais (*OPEX*), possibilitando análise de desempenho econômico desses processos.
2. Otimização de configurações de trens de MP, com formulação em variáveis contínuas via programação não linear, em GAMS, utilizando preditores de desempenho de MP, formulados como modelos de Superfícies de Resposta ajustadas com resultados de simulador rigoroso de MP - SPM2010 (De Medeiros et al., 2008), desenvolvido no Lab. H2CIN da Escola de Química da UFRJ;
- Minimizar, para cada configuração, a área total MP em arranjos seriados pelo retentado, frente a três cargas com diferentes teores de CO₂ e sob duas restrições: teor de CO₂ no gás natural de exportação (< 3%mol – Restrição Tipo 1) ou teor de CO₂ na corrente de injeção (> 75%mol – Restrição Tipo 2), exigindo, nesse caso, uma etapa posterior de CA para que as especificações do gás de venda sejam atendidas;
 - Obter como resultados da otimização: área total e por estágio, vazão e composição dos retentados e permeados gerados;
 - Comparar as alternativas de projeto em termos de custos, *footprint* e perdas de hidrocarbonetos.

3. Avaliação da influência simultânea da vazão e do teor de CO₂ do gás bruto no projeto de FPSOs.

- Gerar o perfil da produção do FPSO, considerando o decaimento hiperbólico de Arps (1945);
- Realizar um estudo de reservatório, para obter o perfil do teor de CO₂ no campo;
- Escolher cinco pontos dessas curvas para realizar o projeto do FPSO, bem como calcular *CAPEX*, *footprint* e perdas de hidrocarbonetos.

1.3 Estrutura da Tese

A tese está estruturada em seis capítulos, incluindo este introdutório, onde se encontram a motivação para a pesquisa, os objetivos a serem cumpridos e a presente organização do texto.

O Capítulo 2 destaca as características inerentes ao cenário *offshore* de águas ultraprofundas (foco da pesquisa), com uma compilação de plataformas operando em campos do pré-sal brasileiro. São evidenciadas as etapas do processamento de gás natural (para atingir as especificações de exportação) *offshore*, bem como a destinação do CO₂ nesse contexto.

Os Capítulos 3, 4 e 5 apresentam os três estudos resultantes dos três objetivos gerais. Cada capítulo conta com uma breve revisão bibliográfica pertinente ao foco do respectivo estudo, metodologia, resultados e discussões, e conclusões parciais.

O Capítulo 3 apresenta uma análise comparativa em bases técnica e econômica de tecnologias de separação de CO₂ de gás natural no contexto *offshore*. As alternativas avaliadas foram: permeação em membranas, absorção química, absorção física e processos híbridos. As simulações foram realizadas em ambiente Aspen Hysys para três cargas distintas de gás natural bruto em três casos de teor de CO₂ (10%, 30% e 50%).

Devido às suas vantagens em cenário *offshore*, bem como aos resultados obtidos no Capítulo 3, as tecnologias envolvendo permeação em membranas são objeto de detalhamento no Capítulo 4. As áreas de configurações de estágios de permeação são minimizadas através do otimizador generalizado GAMS, sob duas restrições: máximo teor de CO₂ no gás natural de exportação (3%) e mínimo teor de CO₂ na corrente de injeção (75%).

Com a reinjeção continuada de CO₂, seu teor tende a aumentar nos reservatórios, motivando o Capítulo 5, que apresenta um estudo de reservatório, onde sua curva de produção é construída considerando decaimento hiperbólico e o seu perfil temporal de CO₂ é calculado via duas abordagens.

As conclusões da pesquisa, bem como sugestões para trabalhos futuros encontram-se no Capítulo 6.

Por último, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas ao longo do estudo.

Há ainda oito Apêndices, contendo os fluxogramas de processo desenvolvidos em Aspen Hysys, metodologia de cálculo e resultados do dimensionamento de equipamentos, valores detalhados de indicadores de desempenho técnico e econômico de cada processo e trabalhos publicados.

2 CONTEXTUALIZAÇÃO

2.1 CENÁRIO OFFSHORE

A exploração e produção (E&P) *offshore* de óleo e gás está se movendo de águas rasas (profundidade < 200 m) para águas profundas (DW – *Deep Water*, 200 m < profundidade < 1500 m) e águas ultraprofundas (UDW – *Ultra-Deep Water*, profundidade > 1500 m). No Brasil, as reservas de petróleo estimadas em DW e UDW expandiram de menos de 15 Bbbl em 2004 para mais de 30 bilhões em 2009, devido à descoberta de campos no Pré-Sal, tornando-se comparável à bacia do pré-sal na costa africana ocidental, com mais de 30 Bbbl de reservas em DW e UDW (Gaffney, Cline & Associates, 2010).

Nesse cenário, plataformas do tipo FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*) são preferidas por serem móveis, autossuficientes, com alta capacidade de armazenamento e que podem ser facilmente posicionadas para produção na região adequada, não necessitando de infraestrutura de tubulação local para exportar óleo. Quando comparados às plataformas fixas, as FPSOs oferecem as vantagens de serem desenvolvidas mais rapidamente, requererem menor investimento inicial, manterem seu valor agregado por mais tempo, já que podem ser realocadas em outros campos, e possuírem custos de abandono inferiores (Yu et al., 2015). Atualmente, cerca de 160 FPSOs estão em operação pelo mundo (Modec, 2015).

Com a demanda sustentada pela expansão de reservas provadas de *shale-gas* nos EUA (Cole et al., 2016) e NG (*Natural Gas*) associado em campos de óleo e gás em UDW, o consumo de NG bruto está expandindo (Zhang et al., 2017), e esse pode se tornar o principal combustível fóssil nas próximas décadas, eventualmente superando o petróleo (Economides and Wood, 2009; Neseli et al., 2015).

A Figura 2.1 apresenta o progresso, por localização, das reservas provadas de NG no Brasil no período de 2005 a 2014.

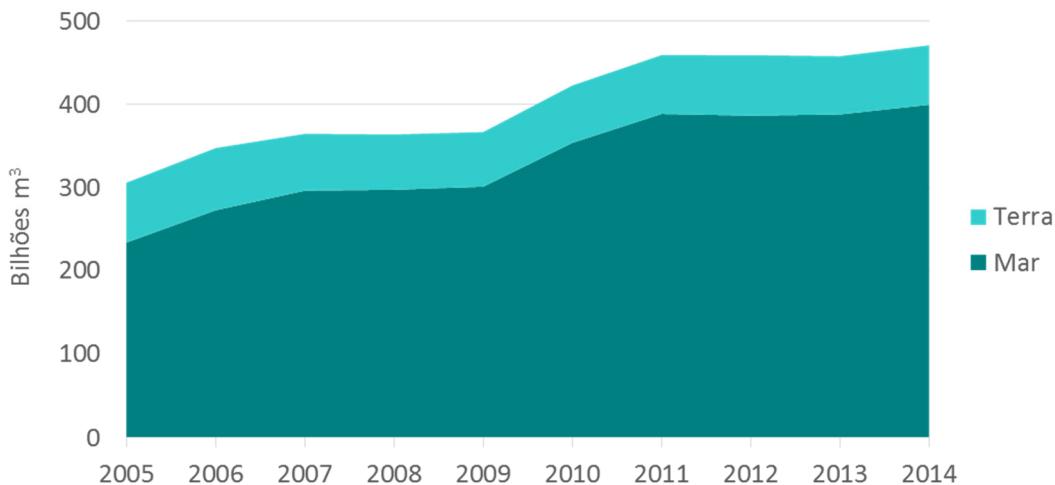


Figura 2.1: Evolução das reservas provadas de NG, por localização (Terra e Mar).

Fonte: Anuário Estatístico da ANP de 2015.

2.2 O GÁS NATURAL

De acordo com a Lei nº 11.909, de 4 de março de 2009, NG é todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, cuja composição poderá conter gases úmidos, secos e residuais.

Constituído predominantemente por metano (CH_4 , grau-comercial de 70 a 95%), NG também é composto por hidrocarbonetos mais pesados (principalmente etano e propano) e, como contaminantes, se destacam o nitrogênio, o gás carbônico, os compostos de enxofre e a água. Os níveis dessas espécies podem variar de acordo com a origem geográfica, época do ano e tratamentos aplicados durante a produção ou transporte (McTaggart-Cowan et al., 2010).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em sua Resolução nº 16, de 17.6.2008 – DOU 18.6.2008 (ANP, 2008), regulamenta as especificações do NG processado, de origem nacional ou importado, a ser comercializado em território brasileiro. Vale sublinhar que o NG, objeto dessa especificação, deve permanecer no estado gasoso em temperatura e pressão ambientes. A Tabela 2.1 extrai de ANP (2008) as principais características e respectivos limites do NG para ser comercializado na região sudeste.

Tabela 2.1: Especificações do Gás Natural (Região Sudeste).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Poder calorífico superior	kJ/ m ³	35.000 a 43.000
Metano, min.		85,0
Etano, máx.		12,0
Propano, máx.		6,0
Butanos e mais pesados, máx.	% mol	3,0
Oxigênio, máx.		0,5
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.		6,0
CO ₂ , máx.		3,0
Enxofre Total, máx.	mg/m ³	70
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.		10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.		0

Fonte: ANP, 2008.

2.3 DESTINO DO CO₂ NO PRÉ-SAL BRASILEIRO

Os reservatórios de petróleo do pré-sal brasileiro possuem razão gás-óleo (GOR - *Gas to Oil Ratio*) elevada ($> 250 \text{ sm}^3/\text{m}^3$) e gás associado rico em CO₂ (Gaffney, Cline & Associates, 2010). Um exemplo é o campo de Libra (localizado a aproximadamente 200 km *offshore* ao sul da cidade do Rio de Janeiro e cerca de 2.000 m de profundidade), que possui gás associado com teor de CO₂ na ordem de 40%mol (Arinelli et al., 2015). Outro caso é o campo de Júpiter (localizado a 300 km ao sul da cidade do Rio de Janeiro, numa lâmina d'água de aproximadamente 2200 metros), que apresenta 79% molar de CO₂ no gás associado (Gaffney, Cline & Associates, 2010).

Nesse contexto, a produção de petróleo está vinculada ao processamento de vazões elevadas de gás rico em CO₂. A corrente gasosa que deixa o separador trifásico, para atingir as especificações de gás natural (NG - *Natural Gas*), deve ter o CO₂ removido e destinado de forma adequada e segura, alinhado a protocolos de mudanças climáticas, não podendo ser simples e massivamente lançado na atmosfera.

No Brasil, em ambiente *offshore*, o principal destino para o CO₂ removido do NG é a Recuperação Avançada de Petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*) é. O potencial de armazenamento de CO₂ na EOR é alto: 60% do CO₂ injetado pode ser retido no reservatório (Gazalpour et al., 2005). A reinjeção do CO₂ diminui a densidade e a viscosidade do óleo, melhorando sua fluidez e aumentando a produção do reservatório, monetizando o CO₂. A CO₂-EOR recupera de 1-3 bbl de óleo por tonelada de CO₂ injetada, aumentando, assim, o tempo de vida econômico dos reservatórios (Luu et al., 2016).

Embora Gazalpour et al. (2005) considerem baixas as dificuldades técnicas para projetos de CO₂-EOR em operações *onshore*, em aplicações *offshore*, a reinjeção de gás rico em CO₂ enfrenta o cenário de separação de CO₂ de alto custo e baixo preço de petróleo como as barreiras principais para a utilização da tecnologia. Apesar disso, o alto teor de CO₂ no NG do pré-sal brasileiro introduziu CO₂-EOR já na fase inicial de produção. (Malone et al., 2014). Sabe-se que a utilização de CO₂-EOR na vida inicial de campos volumosos em UDW, aumenta a viabilidade econômica e a capacidade de armazenamento de CO₂. Como exemplo, pode-se citar o Campo de Lula no pré-sal brasileiro, onde a CO₂-EOR inicial foi benéfica, aumentando a recuperação de óleo economicamente viável, bem como o armazenamento de CO₂ (Malone et al., 2014).

Vale observar que a reinjeção contínua de CO₂ contribui para o aumento gradual do seu teor no reservatório, já que cerca de 50% de CO₂ do gás injetado (IG – *Injection Gas*) retorna à superfície com os produtos de óleo e gás (Kwak et al. 2014). Consequentemente, ao longo do tempo de operação do reservatório, espera-se que o teor de CO₂ no NG produzido aumente, impondo à tecnologia de separação de CO₂ no FPSO flexibilidade para se adaptar a essas variações na carga.

2.4 PROJETO DE FPSO

A alta GOR associada ao elevado teor de CO₂ (Gaffney, Cline & Associates, 2010), características inerentes ao cenário de UDW, dificulta o projeto de FPSOs, devido ao impacto de área e peso requeridos pela planta de processamento de gás (Andrade et al., 2015). Nesse caso, são necessárias etapas incomuns, como o controle rigoroso de ponto de orvalho da água (WDP, *Water Dew Point*) e de hidrocarbonetos (HCDP, *Hydrocarbon Dew Point*), a remoção eficiente de H₂S e de CO₂ e a reinjeção de CO₂ em alta pressão (Formigli Filho et al., 2009).

A Figura 2.2 destaca as etapas do processamento de gás presentes no *topside* de FPSO para a E&P em UDW do pré-sal brasileiro, destacando a etapa de separação de CO₂ e ilustrando o perfil de variação de vazão e teor de CO₂ ao longo do período de operação.

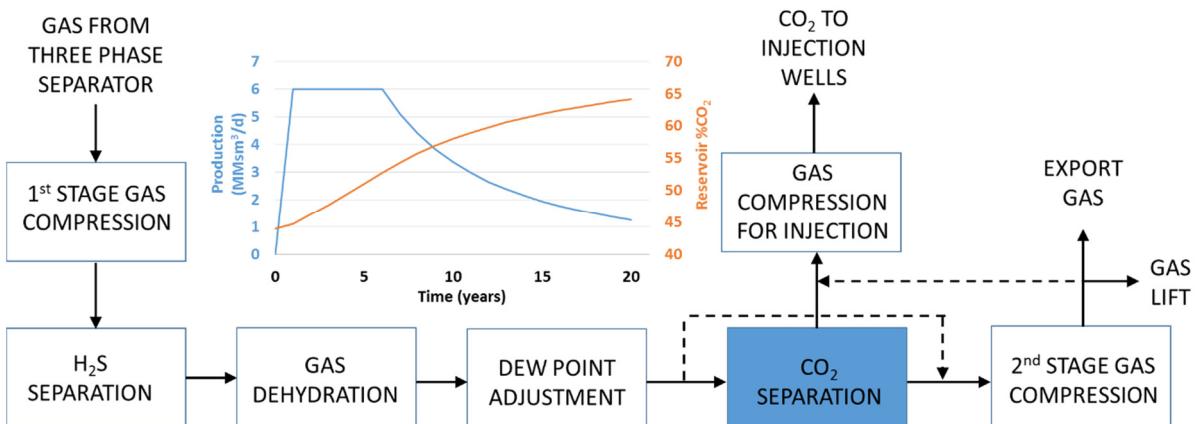


Figura 2.2. Processamento de NG no *topside* de FPSOs em reservatórios do pré-sal brasileiro.

A mistura formada por óleo, gás e água (e algumas impurezas) chega à FPSO por meio de dutos e segue para o sistema de separação trifásica. Posteriormente, cada corrente gerada é direcionada para seu respectivo tratamento. A corrente gasosa passa por um estágio de compressão antes da remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Teores elevados desse gás ácido comprometem tanto a integridade física dos equipamentos (corrosão), como a qualidade do NG, por vezes inviabilizando a sua transferência e utilização interna (Vaz et al., 2008). A etapa seguinte é a desidratação, que visa ajustar o WDP do gás, evitando a corrosão, bem como a formação de hidratos nas tubulações. Depois, o gás é encaminhado para o controle de HCDP para que as frações mais pesadas sejam removidas, permitindo seu transporte em escoamento monofásico com mais eficiência, eliminando o risco de condensação no interior dos gasodutos (Vaz et al., 2008). O gás então segue para o sistema de separação de CO₂, onde são geradas

duas correntes: a rica em CO₂ (IG, *Injection Gas*), que é comprimida antes da injeção e a pobre (NG especificado), que após compressão, segue para exportação.

As principais especificações de FPSOs são: capacidade de processamento, presença (ou não) de unidades de remoção de CO₂ e H₂S, consumo energético e peso seco do *topside*, que permitem mensurar as dimensões relacionadas à operação. A escolha de grandes embarcações permite maior robustez, alta capacidade de armazenamento de petróleo e benefícios econômicos. A Tabela 2.2 lista as principais características de FPSOs do Pré-Sal no Brasil. É mostrado que FPSOs em UDW possuem consumo energético instalado maior ou igual a 100 MW e cerca de 20 kt de peso seco de *topside*.

As estatísticas da SBM *Offshore* referentes à complexidade de FPSO são baseadas na demanda energética, contabilizando todas as máquinas rotativas com potência maior que 1 MW. Outro indicador de complexidade é o aumento de peso do *topside* instalado da FPSO ao longo dos anos: 1^a geração com 1 kt, 2^a geração com 10 kt, e 3^a geração com 20 kt (SBM Offshore, 2013).

Pinto et al. (2014) analisaram o impacto da variação da capacidade de processamento na demanda energética, peso e *footprint* de uma FPSO. Para uma produção de petróleo com vazão igual a 150 kbpd e com 40% de CO₂ no gás, um aumento da GOR de 250 para 500 sm³/m³ resultaria em um aumento de peso seco de *topside* de 22kt para 32kt, e da demanda energética de 75MW para 150 MW. Considerado o limite de peso seco do *topside* de 25 kt (VLCC – *Very Large Crude Carrier* – casco convertido), Pinto et al. (2014) concluíram que para a GOR de 500 sm³/m³, a vazão teria que ser reduzida a 100 kbpd, para que o consumo de energia fosse 100 MW. Para GOR de 250 sm³/m³, Pinto et al. (2014) relataram que as etapas de desidratação de gás, remoção de CO₂, compressão (CO₂ e NG) e geração de energia juntas foram responsáveis por 52% do peso de *topside* e 95% da área do convés. Os autores constataram a influência da GOR e do teor de CO₂ (no gás associado) na capacidade de processamento de óleo em FPSOs.

Tabela 2.2: Dados de FPSOs em UDW do Pré-sal brasileiro.

FPSO	Localização (Campo)	Capacidade (kb)	Profundidade (m) Distância da costa (km)	Capacidade de Processamento			Unidade de Separação de CO ₂ (Nota 2)	Unidade de Separação de H ₂ S (Nota 3)	Geração de Energia no Topside (ISO Rating)	Peso Seco do Topside
				Óleo (kbpd)	Gás (MMsm ³ /d)	Água (kbwpd) ((Nota 1))				
CIDADE DE SÃO VICENTE ^(a, b)	Iracema	600	2170	30	1	PW 1	Não	Não	Não	
CIDADE DE ANGRA DOS REIS ^(c, d, e)	Lula	1600	2149	100	5	PW 90 SW 100	MP	Sim	Sim	3 x 32MW 19000 t
CIDADE DE PARATY ^(c, d, e)	Lula NE	1600	2120	120	5	PW 150 SW 150	MP	Não	Sim	4 x 31MW 13000 t
CIDADE DE CARAGUATATUBA ^(c, e)	Lapa	1600	2140	100	5	PW 100 SW 120	Não	Não		4 x 35MW 24000 t
CIDADE DE MANGARATIBA ^(c, f)	Iracema Sul	1600	2200	150	8	PW 150 SW 240	Não	MS		4 x 32MW 24000 t
CIDADE DE MARICA ^(c)			2150	150	6	PW 120 SW 200	MP	Não	Sim	4 x 34MW 24000 t
CIDADE DE SÃO PAULO ^(c, f)	Sapinhoá	1600	2140	120	5	PW 120 SW 150	MP	Não	Sim	3 x 33MW 19000 t
CIDADE DE ITAGUAI ^(c, h)	Iracema Norte	1600	2240	150	8	PW 150 SW 264	Não	MS		4 x 32 MW 24000 t
CIDADE DE ILHABELA ^(c)	Sapinhoá	1600	(310 km da costa)	150	6	PW 120 SW 180	MP	Sim	Sim	4 x 34 MW 24000 t
CIDADE DE SAQUAREMA ^(c, e)	Lula	1600	2150	150	6	PW 120 SW 200	MP	Não	Sim	4 x 34 MW 24000 t
CIDADE DE MARICÁ ^(c, e)	Sapinhoá Norte	1600	2120	150	6	PW 120 SW 200	MP	Não	Sim	4 x 34 MW 24000 t
P-66 (Standard FPSO) ^(c)	Lula Sul		2188 (304 km da costa)	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW 19000 t
P-67 (Standard FPSO): FPSO Lula Norte ^(c)	Lula Norte		2170 (250 km da costa)	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW 19000 t

P-68 (Standard FPSO): FPSO Lula Extremo Sul ^(c)	Iara Horst	2500	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	19000 t
P-69 (Standard FPSO): FPSO Atapu Norte ^(c)	Lula Oeste	2500	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	19000 t
P-70 (Standard FPSO): FPSO Atapu Sul ^(c)	Lula Extremo Sul, Transferência dos Direitos Tupi Sul	2500	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	19000 t
P-71 (Standard FPSO): FPSO Berbigão ^(c)	Iara NO	2500	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	19000 t
P-72 (Standard FPSO): FPSO Itaipu ^(c)	Transferência de Direitos Tupi NE	2500	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	19000 t
P-73 (Standard FPSO): FPSO Búzios 6 ^(c)	Transferência de Direitos Entorno de Iara	2500	150	7	PW 120 SW 180	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	19000 t
P-74 (Transfer of Rights) FPSO Búzios 1 ^(c, g)	Búzios I	2500	150	7	PW 150 SW 200	MP	MS	Sim	4 x 31 MW	22000 t
P-75 (Transfer of Rights) FPSO Búzios 2 ^(c, g)	Búzios II	2500	150	7	PW 150 SW 200	MP	Não	Sim	4 x 31 MW	22000 t
P-76 (Transfer of Rights) FPSO Búzios 3 ^(c, g)	Búzios III	2500	150	7	PW 150 SW 200	MP	MS	Sim	4 x 31 MW	22000 t
P-77 (Transfer of Rights): FPSO Búzios 4 ^(c, g)	Búzios IV	2500	150	7	PW 150 SW 200	MP	MS	Sim	4 x 31 MW	22000 t

Nota 1: PW=Produced Water, SW=Treated Seawater for Injection; Nota 2: MP = Membrane Permeation; Nota 3: MS = Molecular Sieve.

Fontes:

^(a) <http://abarrelfull.wikidot.com/cidade-de-sao-vicente-fpsos>.

^(b) <http://www.inocean.no/fpsos-success>.

^(c) Andrade, A.M.T., Vaz, C.E.M., Ribeiro, J., Lopreato, L.G.R., Nascimento, R.F.S. Offshore production units for Pre-salt projects. OTC-25691-MS. Offshore Technology Conference, Houston, USA, 2015.

^(d) http://www.sbmoffshore.com/wp-content/uploads/2013/07/FPSO_CIDADE_DE_PARATY_Petrobras_Brazil.pdf.

^(e) http://subseaiq.com/data/PrintProject.aspx?project_id=274.

^(f) http://www.modec.com/fps/fpsy_fso/projects/.

^(g) <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/encomendas-a-estaleiros-carta-ao-valor-pro.htm>.

^(h) <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/navio-plataforma-cidade-de-itaguai-chega-ao-brasil-para-integracao-de-modulos.htm>.

O projeto de FPSOs em UDW é desafiador devido à dificuldade do processamento de gás vinculada às altas GORs e porcentagens de CO₂ no NG bruto. No caso de destinação de CO₂ para EOR, o teor de CO₂ no gás associado aumenta continuamente com o tempo de operação, com isso, a flexibilidade é um ponto chave na seleção da tecnologia de separação de CO₂. A especificação da composição da corrente de CO₂ a ser reinjetada também é uma premissa importante. Isso motiva a comparação de tecnologias de separação de CO₂ já existentes, em termos técnicos, econômicos e ambientais, bem como impulsiona o desenvolvimento de novas alternativas, trazendo avanços para o setor (Islam et al., 2012).

A maioria das análises de tecnologias alternativas para separação de CO₂ foca em aplicações para esse gás e dependem exclusivamente da eficiência energética e degradação do solvente (Léonard et al., 2014; Zhang et al., 2013; Cousins et al., 2011). A avaliação de desempenho técnico e econômico está igualmente disponível (Nuchitprasittichai e Cremaschi, 2011; Rubin et al., 2012; Vaccareli et al., 2014). O desempenho ambiental é geralmente negligenciado em análises comparativas de processamento de NG (Valenti et al., 2011; Pellegrini et al., 2010; MacDowell et al., 2010), em oposição às aplicações para o CO₂, que são intrinsecamente motivadas por preocupações ambientais. Além disso, o aumento da oferta de NG o torna fonte de energia (térmica) crescente, contribuindo para redução dos níveis de carbono da planta (Vahl & Filho, 2015). A sustentabilidade dessa evolução depende primariamente de tecnologias de gerenciamento de CO₂, principalmente relacionadas a sua separação e destino.

A relevância deste estudo consiste em uma abordagem técnica e econômica simultânea de um conjunto de tecnologias de separação de CO₂ em contexto UDW. O projeto de FPSOs para campos do pré-sal em UDW combina elevado teor de CO₂ e GOR, com altas vazões de gás em um espaço de processamento limitado, o que incentiva as premissas principais adotadas no estudo.

3 ANÁLISE COMPARATIVA DE TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM FPSOS

3.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A separação de CO₂ é uma etapa crucial no cenário UDW do Pré-Sal brasileiro, já que o gás associado ao óleo de seus reservatórios possui altos teores de CO₂ que devem ser reduzidos a 3% para que o NG possa ser comercializado em território nacional (ANP, 2008). Adicionalmente, a remoção de CO₂ do NG é benéfica, pois reduz o volume de gás a ser transportado, aumenta o poder calorífico do gás de venda e evita emissões da combustão do NG (Peters et al., 2011).

Ao selecionar uma tecnologia para separação de CO₂ de NG em FPSOs, as variáveis e as principais restrições de projeto estão relacionadas ao teor de CO₂ no NG bruto, à capacidade, aos custos operacionais e de investimento, bem como ao *footprint* e peso de equipamentos. Finalmente, por motivos de sustentabilidade, o desempenho ambiental é um critério de desempate na escolha da alternativa.

Antes da introdução de operações de separação via módulos MP, a tecnologia padrão para remoção de CO₂ de correntes gasosas consistia na absorção química (CA – *Chemical Absorption*) utilizando soluções aquosas de etanolaminas (De Medeiros et al., 2008). De acordo com Cnop et al. (2007), as operações MP apresentam algumas vantagens frente à CA com etanolaminas: (i) menores custos de capital e operacional, (ii) simplicidade operacional, (iii) alta confiabilidade, (iv) boa eficiência de peso/espaço e (v) maior flexibilidade, ao conectar módulos MP, o sistema pode se adaptar às variações de vazão e composição da carga.

O processo MP se baseia na diferença entre os graus de afinidade dos componentes do gás de alimentação com a membrana e na diferença de fugacidade destes componentes com respeito aos dois lados da membrana. Compostos com maior afinidade e maior diferença de fugacidade permeiam, isto é, atravessam a barreira imposta pela membrana, formando o Permeado, normalmente em baixa pressão, enquanto os de menor afinidade e/ou menor diferença de fugacidade, praticamente não permeiam, gerando a corrente Retentado, normalmente em alta pressão. A Figura 3.1 apresenta um esquema simplificado de estágio MP, mostrando as correntes envolvidas.

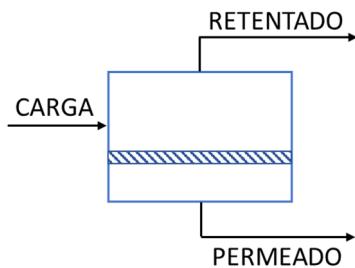


Figura 3.1: Representação de um estágio MP.

A separação CO₂-CH₄ é a mais importante em uma unidade de MP de NG, onde o CO₂ se concentra no permeado (baixa pressão), enquanto os hidrocarbonetos (HC) mais pesados (C₂₊) permanecem principalmente no retentado (alta pressão). O CH₄ se distribui entre o permeado e o retentado de acordo com a seletividade CO₂/CH₄ da membrana. A seletividade CO₂/CH₄ varia de 9 a 30 em membranas *skin-dense*, mas a resistência mecânica e a permeância do material também são relevantes na seleção da membrana adequada. Outras variáveis que merecem destaque no processo MP são: (i) vazão de alimentação, (ii) diferença de pressão (ΔP) entre a alimentação e o permeado (relacionada à força motriz da permeação), (iii) temperatura da carga e (iv) área MP (de Medeiros, Araújo e Pinto, 2009). Vale mencionar que ocorre queda de pressão entre a carga e o retentado, mas essa é pequena, na ordem de 1 bar, e deve-se basicamente a perdas por atrito no escoamento compressível do retentado (Hao et al., 2008).

No contexto *offshore* a corrente de retentado requer um ou mais estágios de compressão para exportação, embora uma parte seja desviada para queima em *turbo-shafts* (geração de energia elétrica, EE). Já a corrente de permeado rica em CO₂ e em baixa pressão, necessita de um trem de compressão, de forma a elevar sua pressão à do reservatório, para ser reinjetada via CO₂-EOR.

Existem diversos tipos de módulos MP para serviços de separação de gases. Entretanto, as unidades MP de fibras ocas (HF, *hollow fiber*) e as membranas planas enroladas em espiral (SW, *spiral wound*) são as preferidas pelas indústrias de processamento de NG em plantas *offshore* (De Medeiros et al., 2008). A Figura 3.2 mostra desenhos ilustrativos de cartuchos MP referentes a esses dois tipos de módulos.

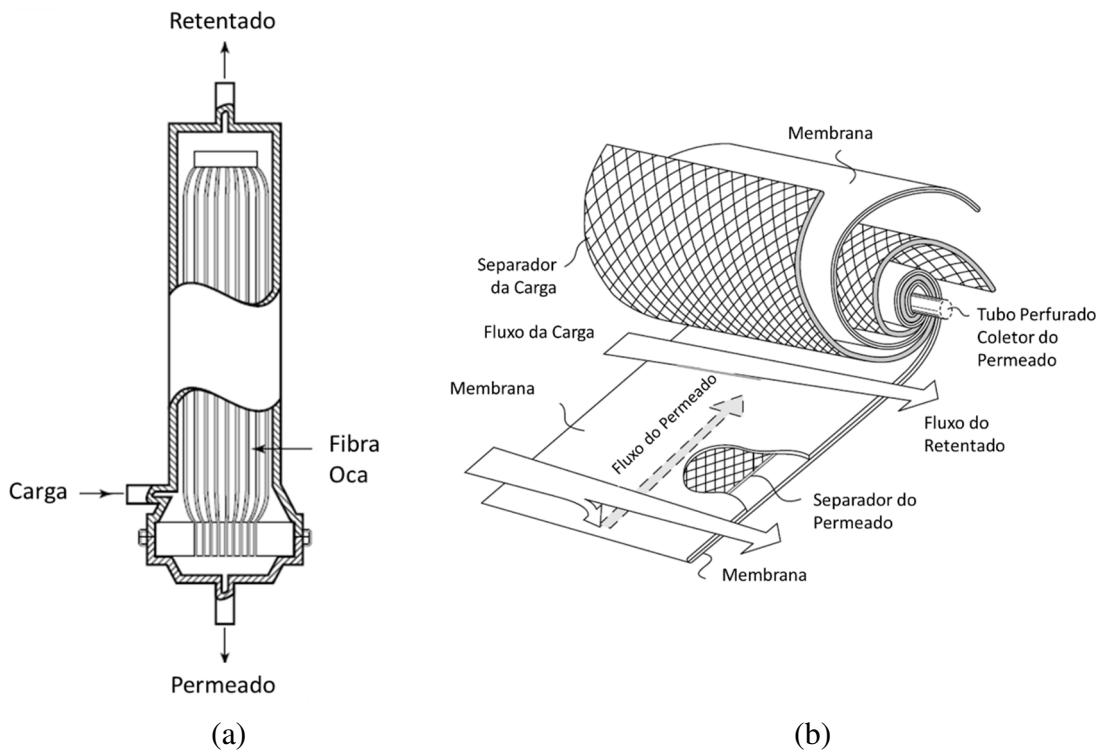


Figura 3.2: Tipos de módulos MP: (a) HF e (b) SW.

Fonte: Baker, 2004. Adaptada pelo autor.

O mercado de separação de CO₂ por MP é dominado por membranas poliméricas devido ao baixo custo de manufatura e à facilidade de serem moldadas em configurações de folha plana, fibra oca ou espiral (Zhang et al., 2013). A Tabela 3.1 indica os principais fornecedores de membranas para sistemas de separação de CO₂ de NG.

Tabela 3.1. Fornecedores de membranas.

Empresa	Tipo de módulo	Material
Medal (Air Liquide)	HF	Poliimida
W.R. Grace	SW	Acetato de celulose
Separex (UOP)	SW	Acetato de celulose
Cynara (Natco)	HF	Acetato de celulose

Fonte: Baker e Lokhandwala (2008). Adaptada pelo autor.

O custo dos módulos MP depende do tipo: \$50/m² a \$100/m² para módulos HF, com \$5/m²/ano de custo de reposição (Hao et al., 2008) e (ii) \$30 a \$50/m² para módulos SW, com \$15/m²/ano de custo de reposição.

As principais desvantagens da MP são a grande demanda EE para recompressão de permeado e a necessidade de ajuste de HCDP do gás de carga. A carga deve ter HCDP abaixo de 5°C pois ocorre queda de temperatura no processo MP pela expansão do permeado, o que pode gerar HC condensado no retentado em alta pressão, e esse líquido pode plastificar as membranas e reduzir a seletividade (Hao et al., 2008). Além disso, como as membranas não são totalmente seletivas, o CH₄ permeia e é o principal responsável pelas perdas de HC em MP. Apesar desses aspectos negativos, devido ao alto teor de CO₂ em reservatórios brasileiros em UDW, MP tem sido a alternativa preferida para remoção de CO₂, por possuir menor *footprint* (comparado à CA) e simples operação e manutenção.

Outras tecnologias modulares promissoras, como, por exemplo, contactores de membrana gás-líquido, ainda estão em desenvolvimento para escala comercial e tentando passar em testes de campo (de Medeiros et al., 2013b).

CA é uma tecnologia bem conhecida para remoção de CO₂ em processos químicos. No contexto de captura de CO₂ de NG, CA, utilizando aminas em misturas aquosas, compete com MP. As principais vantagens de CA são sua ampla faixa de pressões operacionais (de 1 a 120 bar) e alta seletividade CO₂/CH₄, o que significa baixas perdas de HC (de MEDEIROS et al., 2013a). Entretanto, como desvantagem, CA demanda energia térmica para a regeneração do solvente. Uma planta simples de CA com MEA (monoetanolamina), contendo as colunas de absorção e regeneração e com integração energética entre as correntes de solventes pobre e rico em CO₂, requer de 3 a 4,5 GJ/tCO₂ para a regeneração da MEA (Harkin et al., 2010). Destaca-se, contudo, que em FPSO há excesso de energia térmica disponível nos gases exaustos das turbinas a gas (temperatura da ordem de 800°C a 1000°C), energia esta que normalmente é descartada para a atmosfera. Este potencial minimiza a desvantagem principal atribuída à tecnologia, quando aplicada nesse contexto. A GE reporta a recuperação de 60 MW de calor dos gases de exaustão de bateria de *turbo-shafts* de 80 MW, calor este disponível como utilidade térmica água líquida quente pressurizada (PHW, *pressurized hot water*) a 190°C (GE Aviation, 2016).

No intuito de reduzir a demanda térmica da regeneração de solventes de CA, dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) também são empregadas, puras em água ou como misturas aquosas de MEA/MDEA e DEA/MDEA (de Medeiros et al., 2013a). As

pesquisas recentes em CA focam em novos solventes baseados em misturas, por exemplo, MDEA com trietilenotetramina (TETA), e MDEA com piperazina (PZ) (Rivera-Tinoco e Bouallou, 2010; Appl et al., 1982). MDEA-PZ é usada em várias aplicações (Kohl & Nielsen, 1997), com viabilidade econômica comprovada para custos de separação de CO₂. Adicionalmente, MDEA-PZ exibe resistência superior à degradação, em condições típicas de regeneração, quando comparada à MEA (Closmann et al., 2009).

Peters et al. (2011) comparam configurações com CA (DEA) e MP para o processamento de NG, concluindo que, embora MP tivesse alcançado a especificação do gás de venda (< 2% de CO₂), MP gera maior perda de HCs no permeado rico em CO₂. Entretanto, reconhecem a superioridade da MP em termos de economia de espaço e baixo *footprint*, que são fatores críticos em FPSOs. Atualmente, CA está restrita a FPSOs de baixo teor de CO₂, enquanto MP é adotada em campos com alto teor de CO₂.

Baker e Lokhandwala (2008) apresentam nichos de tecnologias de captura de CO₂, envolvendo MP e CA, guiando a seleção da configuração adequada de acordo com a %CO₂ e a vazão, ambos da carga de NG bruto a processar (Figura 3.3). O aumento da vazão em MP é acompanhado pela redução da seletividade CO₂/CH₄, devido ao conflito permeabilidade-seletividade. Outro fator que reduz a seletividade CO₂/CH₄ é a elevada área MP necessária ao cumprimento da especificação de CO₂ no gás de venda (< 3% de CO₂) (Shimekit e Mukthar, 2012).

CA pode operar com NG bruto a altas vazões e baixas pressões parciais de CO₂, mas a penalidade térmica para a regeneração de solvente é sua principal desvantagem. Para superar essas questões, arranjos híbridos (MP+CA) visam reter as vantagens de cada tecnologia, sendo capazes de processar cargas de NG com altas vazões e altas pressões parciais de CO₂, que são características inerentes ao cenário *offshore* em UDW.

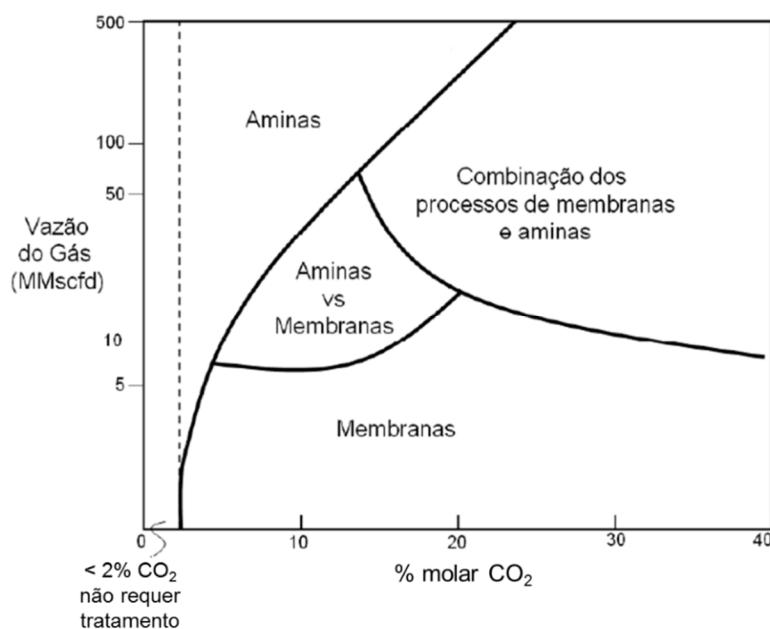


Figura 3.3: Vazão versus % de CO₂ no NG, indicando a tecnologia ideal a ser empregada na remoção do CO₂.

Fonte: Baker e Lokhandwala (2008) - Adaptada pelo autor.

Outra alternativa para remoção de CO₂ de NG em altas vazões e pressões parciais de CO₂ é a absorção física, PA, com solventes oxigenados, como o Carbonato de Propileno (PC – *Propylene Carbonate*). O processo PA da Fluor usa PC e é empregado desde 1950 (Bucklin and Schendel, 1985). Na PA, o CO₂ se dissolve em PC, que é posteriormente regenerado para ser reciclado. PA ocorre em duas etapas: (a) absorção sob alta fugacidade de CO₂ em alta pressão e (b) regeneração de solvente em baixa pressão. As vantagens da PA são: (i) grande capacidade de absorção de CO₂ em alta fugacidade de CO₂ e (ii) energia térmica desprezível para a regeneração de PC, já que é feita através de expansão em *flash*. Por outro lado, as desvantagens de PA estão relacionadas à sua baixa seletividade CO₂/CH₄. Isso significa que PA gera altas perdas de HC (Shimekit e Mukthar, 2012). Do ponto de vista ambiental, PA com PC é atraente, pois PC pode ser sintetizado através da reação de óxido de propileno com CO₂, tornando-o um solvente potencialmente verde (utilização de CO₂). A remoção de CO₂ por PA possui vantagem sobre CA quando a alimentação de gás possui baixo teor de H₂S.

A adsorção física e química – por exemplo, nanocarbonos funcionalizados de polietilenoimina (Andreoli et al., 2014), carbono poroso N-dopado e de tamanho de microporos (Sevilla et al., 2013) – não são considerados alternativas viáveis para o processamento de NG em altas vazões e alto teor de CO₂, devido ao baixo nível de maturidade dessas tecnologias (em

sua maioria, escalas de planta piloto e de laboratório) e suas baixas produtividades, apesar de possuírem altas seletividades (Sevilla et al., 2013). Por exemplo, para processar NG com 50% de CO₂ a uma produtividade de até 1,9 mol kg⁻¹h⁻¹, seriam necessários 2,9 kt de adsorvente sólido em operação (Songolzadeh et al., 2012). Considerando que pelo menos outro leito está regenerando enquanto um está em operação, a adsorção necessitaria, no mínimo, de 6 kt de adsorvente, além de vasos e compressores.

Uma desvantagem comum às alternativas MP, CA e PA é a produção de efluente gás rico em CO₂ a baixa pressão, o que requer um trem de compressão com consumo substancial de EE para atingir a alta pressão necessária à reinjeção no campo (CO₂-EOR). A remoção de CO₂ por destilação criogênica pode capturar CO₂ como líquido a alta pressão, tornando relativamente fácil bombeá-lo para EOR (Hart e Gnanendran, 2009). Entretanto, a destilação criogênica é altamente dependente de refrigeração e requer grande *footprint*, não sendo assim, apropriada para adoçamento de NG em FPSOs.

O projeto de FPSOs em UDW é desafiador e incentiva o presente estudo que consiste em comparar, simultaneamente, em termos técnicos e econômicos, tecnologias de separação de CO₂, considerando EOR como destino do CO₂. Devido às condições inerentes ao contexto *offshore*, as alternativas escolhidas para análise foram: MP, CA com solução aquosa de metildietanolamina com piperazina (MDEA-PZ), PA com PC e variantes híbridas (MP+CA, PA+MP e MP+MP). Devido à injeção contínua de CO₂, o teor de CO₂ no reservatório aumenta com o tempo, por essa razão, os desempenhos das tecnologias foram comparados frente a teores crescentes em CO₂ (10, 30 e 50% mol). O estudo considerou a vazão de produção de gás constante (6 MMsm³/d) ao longo do ciclo de vida do projeto (20 anos).

3.2 SIMULAÇÕES DOS PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂

As alternativas de processo foram simuladas em Aspen-Hysys, com fluxogramas presentes nas Figuras A.1 a A.6 no Apêndice A, empregando a EOS Peng-Robinson (EOS-PR) e o Pacote de Gases Ácidos, nos casos envolvendo CA, para processar cargas de NG bruto com teores crescentes em CO₂ (Tabela 3.2).

Tabela 3.2. Cargas estudadas de NG bruto.

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	15
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	6,00
% Molar	
N ₂	0,24
CO ₂	10 / 30 / 50
CH ₄	73,4 / 53,4 / 33,4
C ₂	4,90
C ₃	3,44
iC ₄	1,25
nC ₄	2,65
iC ₅	0,94
nC ₅	1,59
nC ₆	1,56

3.2.1 Tecnologias de Remoção de CO₂ Avaliadas

As alternativas de separação de CO₂ de NG estudadas envolvem MP, CA com MDEA-PZ aquosa, PA com PC e variantes híbridas (PA+MP, MP+CA e MP+MP). Diagramas de bloco foram criados para representar as principais operações de cada processo. A Figura 3.4 mostra o diagrama conceitual referente às configurações simples, enquanto a Figura 3.5 se refere às configurações híbridas.

TECNOLOGIAS SIMPLES

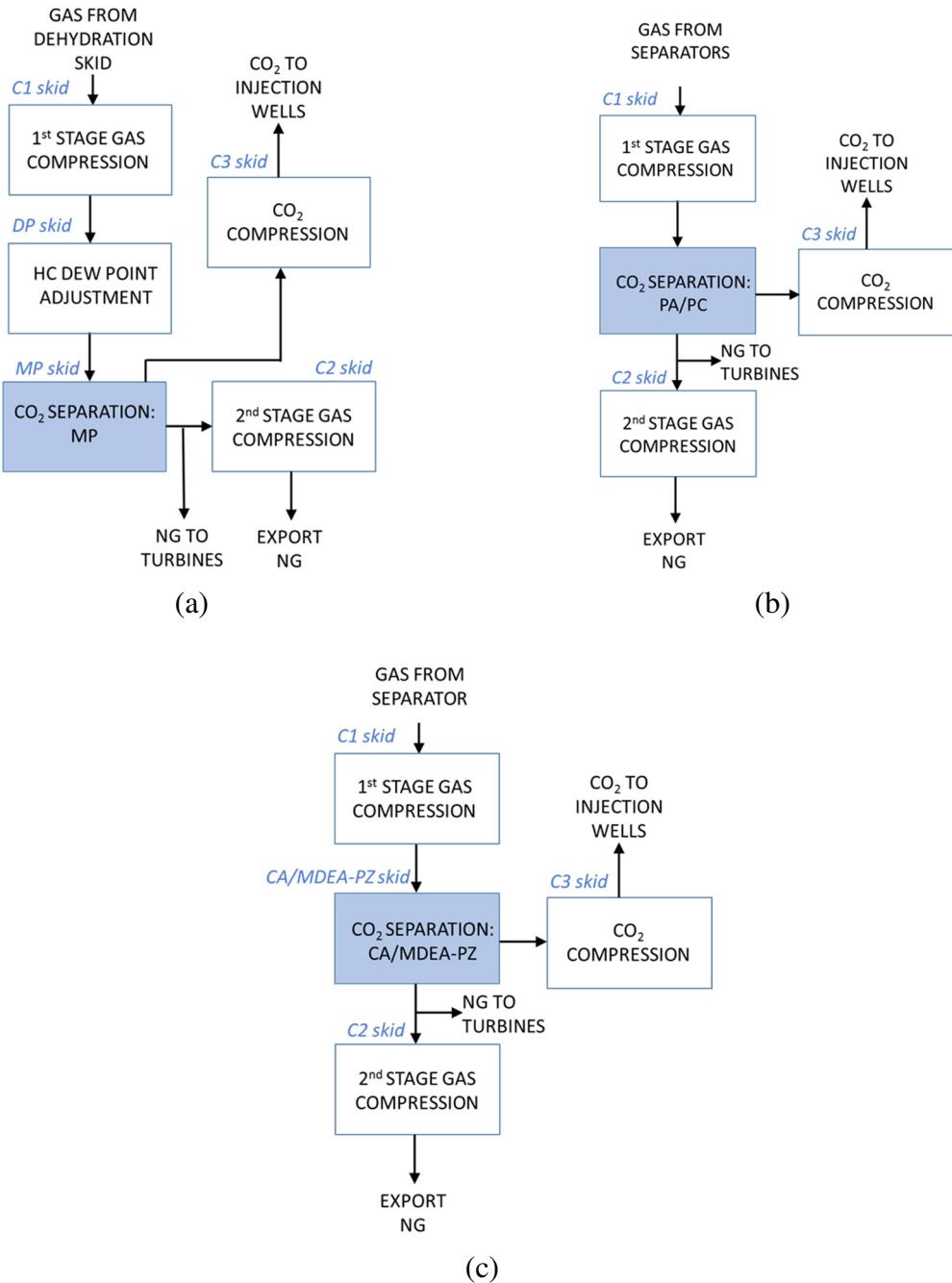


Figura 3.4. Diagrama conceitual de processos com Tecnologias Simples de separação de CO₂:
 (a) Processo MP, (b) Processo PA e (c) Processo CA.

3.2.1.1 Processo MP

O NG desidratado, pressurizado a 50 bar (*skid C1*), é enviado para ajuste de HCDP (*skid DP*) no intuito de remover HC pesados, evitando a plastificação das membranas no resfriamento causado pela permeação. Em seguida, é direcionado para a etapa de separação de CO₂ (*skid MP*), onde o permeado gerado é a corrente rica em CO₂ (4 bar), que é pressurizada a 300 bar (pressão de injeção) no *skid C3*, enquanto o retentado (51 bar, 3% mol de CO₂) é o NG pobre em CO₂ que é comprimido a 150 bar (*skid C2*) para exportação. Parte desse retentado é desviado para os *turbo-shafts* com o objetivo de gerar EE.

3.2.1.2 Processo PA

O NG bruto é pressurizado até 50 bar (*skid C1*) e enviado para a unidade PA (*skid PA/PC*), onde alimenta o fundo da absorvedora em contracorrente com o solvente pobre. O produto de topo, NG pobre em CO₂ (< 3% mol), é parcialmente enviado aos *turbo-shafts* para geração de EE e o restante vai para o *skid C2* sendo comprimido a 150 bar para exportação. O PC rico em CO₂ é regenerado por despressurização a 4 bar em um vaso de *flash*. Para elevadas % de CO₂ nas cargas (50% de CO₂ no NG bruto), a vazão de recirculação de solvente se torna inviável e por isso, a despressurização foi realizada até 1 bar. O gás rico em CO₂, produto de topo do vaso de regeneração, segue para compressão a 300 bar (*skid C3*).

3.2.1.3 Processo CA

O NG bruto é pressurizado para 50 bar (*skid C1*) e enviado para a unidade CA (*skid CA/MDEA-PZ*), onde alimenta o fundo da absorvedora em contracorrente com solvente pobre em CO₂. O NG tratado, produto de topo, segue para compressão (*skid C2*) antes da exportação. O produto de fundo, solvente rico em CO₂, é enviado para a regeneradora de baixa pressão, passando primeiro por uma válvula de expansão a 4 bar, seguida de aquecimento através de um trocador de integração energética com o solvente pobre quente, que saiu da regeneradora. Esse solvente pobre, após ser resfriado, recebe *make-up* de água e tem sua pressão e temperatura ajustadas para alimentar a absorvedora. A corrente rica em CO₂ gerada como produto de topo da coluna de regeneração (4 bar) é enviada para o *Skid* de compressão de CO₂ (*skid C3*).

A carga térmica do referedor da regeneradora é suprida pela recuperação de calor do gás exausto quente dos *turbo-shafts* sob a forma de utilidade quente PHW proveniente de Aquecedor de Água de Recuperação Térmica (HRWH – *Heat Recovery Water Heater*), PHW esta pressurizada e a 190°C. Assim, a demanda térmica de CA é considerada sem custo até a capacidade máxima de recuperação de calor da HRWH. Vale lembrar que os FPSOs possuem *turbo-shafts* totalizando 100 MW (Tabela 2.1). A GE relata a recuperação de 60 MW de calor dos gases de exaustão de bateria de *turbo-shafts* de 80 MW (GE Aviation, 2016), ou seja, um fator de recuperação de calor de 0,75 MW/MWe. Para os FPSOs do Pré-Sal (Tabela 2.1), este fator representa uma disponibilidade de 75 MW de suprimento de calor, o que cumpre a demanda térmica de todos os cenários de CA estudados.

Vale destacar que não foi considerada a etapa de desidratação do gás após a passagem pelo *Skid CA*.

TECNOLOGIAS HÍBRIDAS

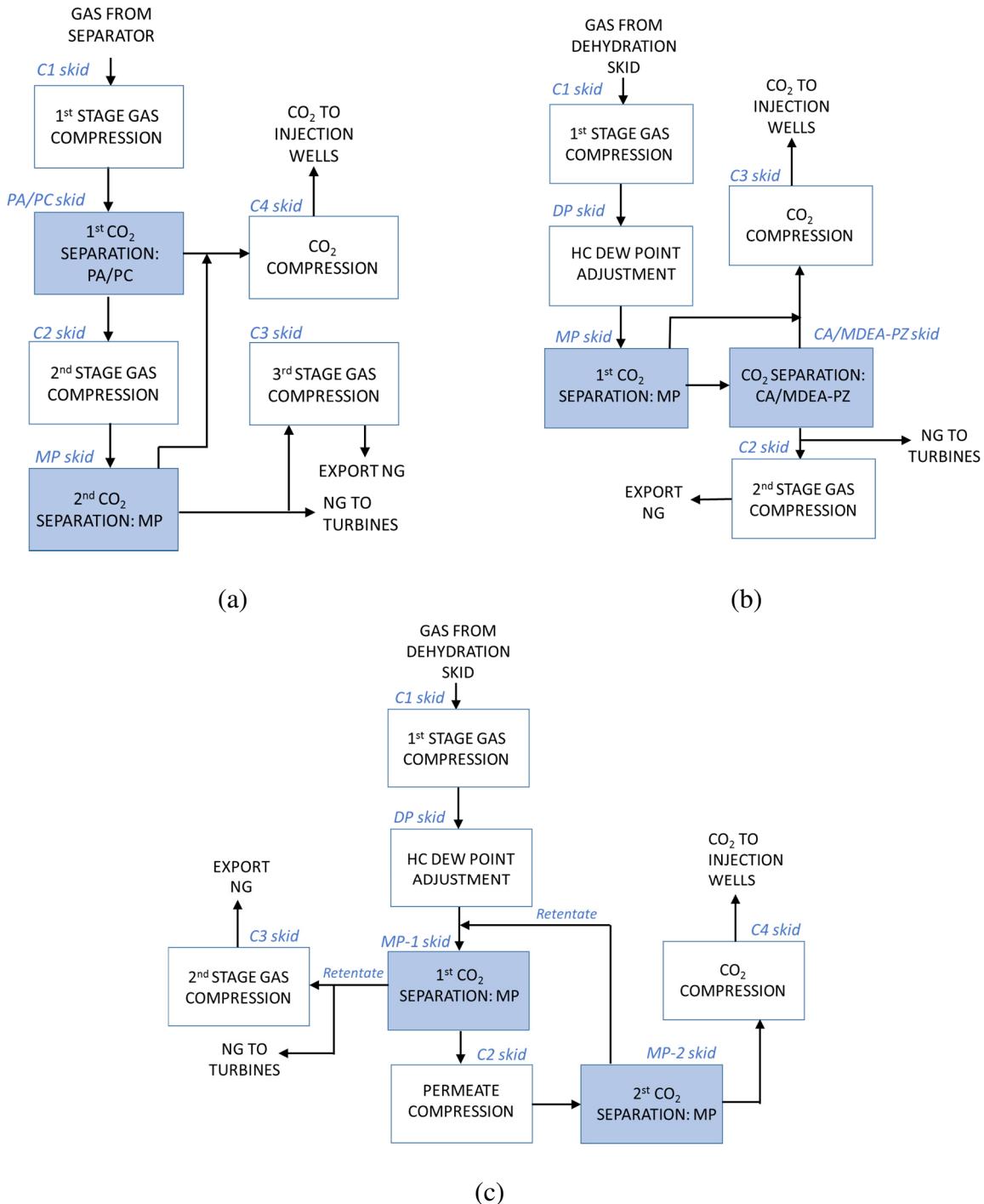


Figura 3.5. Diagrama conceitual de processos com Tecnologias Híbridas de separação de CO₂: (a) Processo PA+MP, (b) Processo MP+CA, (c) Processo MP+MP.

3.2.1.4 Processo PA+MP

O NG bruto é pressurizado a 50 bar (*skid C1*) e enviado para a unidade PA (*skid PA/PC*), onde alimenta o fundo da absorvedora em contracorrente com o solvente pobre. A corrente gasosa de topo (NG, 4% mol de CO₂) é comprimida (*skid C2*) até 52 bar, pressão de alimentação do *skid MP*, no qual o retentado gerado é o NG especificado (< 3% mol CO₂). O produto de fundo da absorvedora, PC rico em CO₂, é regenerado através de expansão em um vaso de *flash*, gerando uma corrente de CO₂ (topo do vaso) à baixa pressão (1 bar), que é misturada ao permeado do *skid MP*. Essa nova corrente de CO₂ é direcionada ao *skid C4* (300 bar) antes da injeção. O PC regenerado é bombeado a 50 bar e encaminhado à absorvedora após resfriamento.

3.2.1.5 Processo MP+CA

O NG bruto é pressurizado a 50 bar (*skid C1*) e enviado para ajuste de HCDP (*skid de DP*), antes da unidade MP (*skid MP*). O *skid MP* produz um permeado rico em CO₂ à baixa pressão e um retentado de NG (4% mol de CO₂) em alta pressão, que serve como carga de fundo da absorvedora de CO₂, em contracorrente com a MDEA-PZ pobre, gerando o NG especificado (< 3% mol de CO₂) na corrente de topo, que é comprimida a 150 bar (*skid C2*) para exportação. O produto de fundo, solvente rico em CO₂, sofre expansão e integração energética com o solvente pobre quente (produto de fundo da regeneradora) antes de entrar na regeneradora. O produto de topo formado é misturado ao permeado da MP, gerando uma corrente rica em CO₂, que é enviada para compressão (*skid C3*) antes da injeção. O solvente pobre resfriado recebe *make-up* de água, é bombeado e tem sua temperatura ajustada para 35°C antes de retornar à absorvedora. A demanda térmica do reervedor da coluna de regeneração é suprida por utilidade PHW da HRWH.

3.2.1.6 Processo MP+MP

O NG bruto é pressurizado a 50 bar (*skid C1*) e enviado para ajuste de HCDP (*skid DP*), antes do primeiro estágio MP (*skid MP-1*). O *skid MP-1* produz o permeado-1 rico em CO₂ à baixa pressão (4 bar), bem como o retentado-1 (NG especificado, < 3% mol de CO₂) a 51 bar, que é comprimido (*skid C3*) a 150 bar para ser exportado. As perdas de HC no permeado-1 são recuperadas no segundo estágio MP (*skid MP-2*), após sua recompressão (*skid C2*). O

permeado-2 é a corrente rica em CO₂ final (> 90% mol de CO₂), que é comprimida a 300 bar (*skid C4*) antes da injeção, enquanto o retentado-2 é reciclado e misturado à carga de MP-1.

3.2.2 Modelo CO2PERM

De Medeiros, Araújo e Pinto (2009) desenvolveram o software em Visual-Basic CO2PERM rodando em MS-Excel que é capaz de calcular as vazões molares do permeado (L) e do retentado (V), bem como as composições do permeado (\underline{x}) e do retentado (\underline{y}), inserindo os seguintes dados de entrada: vazão molar da carga (F), pressão da carga (P_{carga}), pressão do permeado (P_L), pressão do retentado (P_V), composição da carga (\underline{z}), área da membrana (A) e tipo de contato (paralelo ou contracorrente).

O modelo CO2PERM é simplificado porque não utiliza balanços de energia, nem balanços de momentum envolvendo as correntes de permeado e retentado. Os escoamentos não são considerados compressíveis e nem são calculadas as propriedades termodinâmicas como fugacidades e entalpias, sendo as primeiras substituídas por pressões parciais das espécies para cálculo dos fluxos transmembrana. Por outro lado, o modelo CO2PERM permite estimar razoavelmente os desempenhos de unidades MP operando com escoamento paralelo ou contracorrente de permeado e retentado e pode ser facilmente calibrado com dados reais de processo, transformando-se em uma ferramenta confiável de simulação para uso em projetos conceituais de sistemas MP.

Na modelagem do sistema MP, foi feita uma analogia ao modelo clássico de trocador de calor (Equação 3.1), que utiliza a média logarítmica da diferença de temperatura (força motriz) para calcular a quantidade de calor necessária na troca térmica.

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T^{LN} \quad (3.1)$$

No modelo MP, a quantidade de calor dá lugar à taxa de permeação do componente i ; no lugar do coeficiente global de transferência de calor entra a permeância do componente i ; e a média logarítmica da temperatura é substituída pela média logarítmica das diferenças de pressões parciais do componente i (Equações 3.2 e 3.3). Sendo assim, a modelagem envolve um sistema de equações não lineares.

$$L_i = U_i \cdot A \cdot \Delta \pi_i^{LN} \quad (3.2)$$

$$\Delta \pi_i^{LN} = \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\ln \left(\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2} \right)} \quad (3.3)$$

Na Equação 3.3, o cálculo de ΔP_1 e ΔP_2 depende do tipo de contato envolvido entre o permeado e o retentado. Num sistema operando em fluxos paralelos esse cálculo é feito de acordo com a Figura 3.6, enquanto que para uma operação em contracorrente, o procedimento é ilustrado na Figura 3.7.

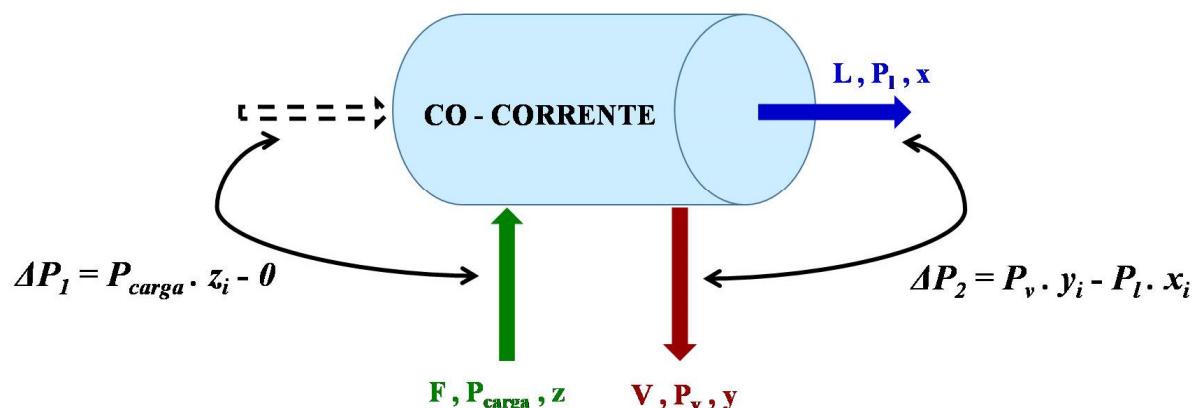


Figura 3.6: Cálculo para diferença de pressões parciais para permeação co-corrente.

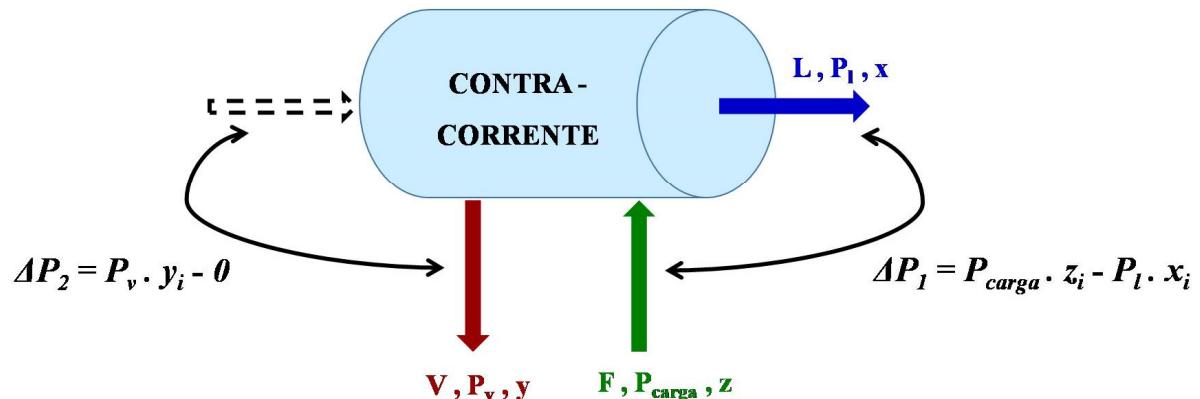


Figura 3.7: Cálculo para diferença de pressões parciais para permeação contracorrente.

Uma desvantagem desse modelo é a área de membrana ser um dado de entrada. Ou seja, CO2PERM é um simulador e não uma ferramenta de projeto. Em um possível problema de otimização, onde o objetivo fosse minimizar a área, essa modelagem poderia apresentar dificuldades de convergência.

O modelo CO2PERM foi configurado como uma UOE (*User Operation Extension*) para ser utilizado em fluxogramas Aspen-Hysys em regime estacionário, já que o Aspen-Hysys não oferece a operação unitária MP (de Medeiros et al., 2009). Como UOE-HYSYS, o algoritmo CO2PERM foi aprimorado para respeitar o balanço de energia da operação MP, já que o Aspen-Hysys oferece cálculo de qualquer propriedade termodinâmica desejada, como entalpias das correntes envolvidas. Todas as aplicações de sistemas MP em Aspen-Hysys feitas neste capítulo utilizaram essa UOE, originada no programa CO2PERM e desenvolvida no Laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ.

3.2.3 Premissas Técnicas

A Tabela 3.3 lista as premissas técnicas adotadas nas simulações dos processos e no dimensionamento dos equipamentos (Apêndice D).

Tabela 3.3: Premissas técnicas utilizadas nas simulações.

Item	Premissas
NG para Exportação	$\text{CO}_2 \leq 3\% \text{ mol}$; $P=150\text{bar}$; $\text{LHV} \approx 45.5 \text{ MJ/kg}$; HCDP: -14 (evitar plastificação MP).
CO_2 para Injeção	$P=300\text{bar}$.
Trocadores de Calor	ΔP no casco =0,5 bar, ΔP nos tubos =0,5 bar; ΔT de <i>approach</i> térmico=10°C; utilidade fria: água do mar com T de entrada/saída =25/35°C.
Módulos MP (Fibra Oca)	P da alimentação =52 bar; T da alimentação=48°C. ΔP corrente de retentado =1bar; P do permeado =4 bar. Processo MP: área MP ajustada para 3% mol de CO_2 no Retentado. Processo MP+CA: área MP ajustada para 4% de CO_2 na alimentação de CA. Processo MP+MP: área do 1º estágio ajustada para 3% mol CO_2 no Retentado 1 e área do 2º estágio: $\text{CO}_2 \geq 90\% \text{ mol}$ no gás de injeção. Permeâncias ^(a) ($10^{-6}\text{scm}^3/\text{s.cm}^2.\text{cmHg}$): N_2 : 4,5; CO_2 : 90; CH_4 : 4,5; C_2 : 1,8; C_3 , i-C4, n-C4, i-C5, n-C5, C6+ (10% de permeância de C_2): 0,18. Modelo: CO2PERM desenvolvido por De Medeiros, Araújo e Pinto (2009).
Compressores	Centrífugos, com razão de compressão máxima=3,5; T do <i>intercooler</i> =35°C.
Turboeixos	<i>Heat Rate</i> : 9705 kJ/kWe.h ^(b) NG Combustível com 3% de CO_2 equivalente a 100MW ($\text{LHV}=45,5 \text{ MJ/kg}$): 511,91 t/d Emissão de CO_2 (turbina de ciclo único): 517g $\text{CO}_2/\text{kWe}\cdot\text{h}^{(2)}$
PA	Solvente: PC com recirculação ajustada para 3% mol CO_2 no NG de Exportação. Regeneração de PA: Tambor de Flash à $P=1$ bar.
CA	Torre de absorção: 20 Estágios teóricos; P da alimentação gasosa=50 bar; T da alimentação gasosa=35°C. Solvente pobre (%p/p): 46% de MDEA, 4% de PZ, 49% de H_2O , 1% de CO_2 . Recirculação de solvente ajustada para 3%mol de CO_2 no NG de Exportação. Torre de regeneração: 20 Estágios Teóricos; $P=4$ bar; T do Refervedor =130°C.

^(a) LEE et al., 1995.

^(b) Sempre que a demanda elétrica da tecnologia avaliada exceder 100 MW, motores ativados por turbina a gás são assumidos, com a mesma *heat rate* das turbinas de FPSO. A *heat rate* das turbinas foi obtida de tabelas de classificação de geração das turbinas a gás, modelo Vectra 3G, Dresser-Rand (“Floating Production Systems Power Generation and Compression Solutions”, disponível em https://www.dresser-rand.com/wp-content/uploads/2015/01/85242_FPSO.pdf).

3.3 ANÁLISE ECONÔMICA

Condições operacionais e balanços de massa e energia, oriundos das simulações em Aspen-Hysys, são utilizados para o dimensionamento de equipamentos, que é uma etapa de projeto necessária para estimar os custos associados à planta. O *CAPEX* (custos de capital, investimento) é calculado utilizando a metodologia de Turton et al. (2012), que é baseada em plantas *onshore*. Entretanto, as instalações em *topsides* de FPSO são pelo menos 100% mais caras. Os custos da área de *topside* variam de \$10.000 a \$15.000/ft² (0,09 m²) (Jariwala, 2015). Além disso, o número de operários em FPSOs é limitado, tornando intervenções mais difíceis. Baseado nesses acréscimos de custo inerentes a FPSOs em UDW, o *CAPEX_{Offshore}* foi corrigido, como premissa, através da multiplicação por um fator de 2 em relação ao *CAPEX_{Onshore}* (Equação (3.4)).

$$\text{CAPEX}_{\text{Offshore}} = 2 * \text{CAPEX}_{\text{Onshore}} \quad (3.4)$$

Os custos operacionais (*OPEX*) também podem ser estimados através de Turton et al. (2012). Em sua fórmula básica, descrita na Equação (3.5), o *OPEX* depende de fatores relacionados a custos de manutenção ($F_1 * \text{CAPEX}$), custos de mão de obra (C_{OL}), custos de matéria-prima (C_{RM}), custos de tratamento de resíduos (C_{WT}) e custos de utilidade (C_{UT}), sendo F_1 , F_2 e F_3 iguais a 0,18, 2,76 e 1,23, respectivamente (Turton et al., 2012). Entretanto, no contexto de FPSO, o *OPEX* é função basicamente da quantidade de NG especificado (3% de CO₂) queimado para geração de EE a fim de atender a demanda de operações *topside*, destacando-se tecnologias de separação de CO₂. Por exemplo, uma FPSO queimando 512 t/d de NG de venda (\$0,25892/kg - Tabela 3.3), a vazão aproximada necessária para 100 MW de EE, gera cerca de \$50MM/ano de *OPEX*). Logo, o *OPEX* da planta de remoção de CO₂ é dominado por C_{UT} na Eq. (3.5) com F_3 unitário por motivos de simplicidade. Outros componentes de *OPEX* como, por exemplo, manutenção, C_{WT} , C_{RM} , C_{OL} são insignificantes para FPSOs em UDW.

$$\text{OPEX} = F_1 * \text{CAPEX}_{\text{Offshore}} + F_2 * C_{OL} + F_3 * (C_{RM} + C_{WT} + C_{UT}) \quad (3.5)$$

As premissas econômicas são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Premissas econômicas adotadas.

Item	Premissas
Preço NG	\$6/Milhão de BTU ou \$0,25892/kg ^(a)
CEPCI	576,1 (ano de 2014) ^(b)
$CAPEX_{Offshore}/CAPEX_{Onshore}$	2 ^(c)
Preço PC	\$1817/t ^(d)
Preço MDEA	\$1900/t ^(d)
Preço PZ	\$2419/t ^(d)
Preço MP	\$50/m ² ; Reposição de membrana: \$12,5/(m ² .ano) ^(e)
Disponibilidade da planta	350 dias por ano de operação
Tempo de vida de projeto	20 anos

^(a) Preço de gás natural Henry Hub, Fevereiro de 2014,

www.eia.gov/dnav/ng/hist/rngwhdm.htm.

^(b) $CAPEX$ calculado é corrigido no tempo com CEPCI, de acordo com o procedimento adotado por Turton et al. (2012), disponível em <http://www.chemengonline.com/economic-indicators-cepci/?printmode=1>.

^(c) $CAPEX$ estimado de acordo com o procedimento descrito em Turton et al. (2012) é baseado em instalações *onshore* e foi transformado para *offshore* usando esse fator.

^(d) Preços de PC, MDEA e PZ obtidos de <http://www.molbase.com/>.

^(e) Em função do tempo de vida da membrana ser por premissa 4 anos, um custo de reposição de \$12,5/m² por ano foi considerado. Os valores foram obtidos de Peters et al (2011).

3.4 ESTIMATIVA DE FOOTPRINT

Para avaliar o impacto das tecnologias na área *topside* do FPSO, os *footprints* dos principais equipamentos foram estimados.

3.4.1 Skids de Compressão

A WASCO Energy Group (2013) apresenta folhas de dados de *skids* de compressão para o FPSO Cidade de Mangaratiba contendo dois compressores centrífugos Man Diesel & Turbo

RB286 (2 x 9200 kW), cada *skid* pesando 415 t, com dimensões (LxWxH) 22 m x 8 m x 13 m, processando 152 MMscfpd. Com essa referência e usando um expoente de 2/3 no fator de capacidade expresso como potência (Turton et al., 2012), a Equação (3.6) foi utilizada para determinar *footprints* de *skids* de compressores centrífugos, $FP_{Compressor}^{Skid}$.

$$FP_{Compressor}^{Skid} (m^2) = 0,8017 * [Power (kW)]^{2/3} \quad (3.6)$$

3.4.2 Skids MP

O *footprint* de *skids* MP operando em um FPSO do Pré-Sal é relatado por Struyf (2011) como 136 m² (pesando 341 t) ao processar 4MMsm³/d de NG com 25% de CO₂ e gerando um retentado com 5% de CO₂ em uma configuração MP de 2 estágios. Esse caso foi usado como referência para calcular *footprints* de *skids* MP. A tecnologia MP, processando uma carga de NG bruto com 30% CO₂ e vazão 6MMsm³/d requereu 51000 m² de área MP (resultado obtido por simulação em Aspen-Hysys). Usando o *footprint* de referência (Struyf, 2011) e sua área MP, o *footprint* MP estimado para essa simulação base foi de 150,8 m². Esse valor teve sua escala aumentada (50% de CO₂ no NG bruto) e diminuída (10% de CO₂ no NG bruto) em função de suas respectivas áreas de membrana, obtidas por simulação de processo. Isso corresponde ao uso da Equação (3.7) para estimar o *footprint* de *skids* MP, FP_{MP}^{Skid} .

$$FP_{MP}^{Skid} (m^2) = 0,00296 * AREA_{MP} (m^2) \quad (3.7)$$

3.4.3 Skids CA e PA

O *footprint* dos *skids* de absorção foi estimado baseado em um múltiplo de uma “unidade de *footprint*”, definida por um quadrado no qual as colunas de absorção e regeneração (vaso de *flash*, no caso PA) foram dispostas em vértices opostos. Além disso, devido ao peso das colunas, considerou-se que esse *skid* ocupa dois pisos do FPSO, duplicando o valor do *footprint*. A Equação (3.8) apresenta a fórmula para estimar os *footprints* dos *skids* CA e PA, onde D_{Abs} e D_{Reg} representam os diâmetros das colunas de absorção e regeneração, respectivamente.

$$FP_{CA}^{Skid} (m^2) = 18 * \left(D_{Abs} + D_{Reg} \right) / \sqrt{2}^2 \quad (3.8)$$

3.5 INDICADORES DE DESEMPENHO DOS PROCESSOS

Os vários critérios que envolvem a escolha da tecnologia adequada para o processamento de NG com alto teor de CO₂ em UDW motiva uma análise comparativa entre as alternativas, através de um conjunto de indicadores de desempenho. O estudo contou com 7 indicadores, sendo 6 técnicos e 1 econômico, calculados a partir de balanços de massa e energia resolvidos pelo simulador de processo.

3.5.1 Indicadores Técnicos

Os indicadores técnicos avaliados e suas respectivas unidades estão presentes na Tabela 3.5, onde o índice k representa a categoria em análise.

Tabela 3.5. Indicadores técnicos de desempenho.

k	Categoria	Sigla	Unidade
1	Demanda Energética	<i>PD</i>	MW
2	Demanda Energética Específica	<i>sPD</i>	GJe/TIC ^(a)
3	Emissões de CO ₂ Específicas	<i>sCO₂em</i>	TEC /TIC ^(a,b)
4	Perdas de HC no Gás Injetado	<i>HC_{Losses}</i>	kJ-IHC/kJ-feed ^(c)
5	<i>Footprint</i> Específico	<i>sFP</i>	m ² /MW-ENG ^(d)
6	Taxa de Energia	<i>ER</i>	kWe/GW-ENG ^(d)

^(a) TIC: tonelada de CO₂ injetado.

^(b) TEC: tonelada de CO₂ emitido.

^(c) IHC: HC injetado.

^(d) ENG: NG exportado.

Os indicadores da Tabela 3.5 foram normalizados de acordo com a Equação (3.9), onde PTC_{ik} (*Performance of Technology Alternative i in Category k*) é o desempenho médio da tecnologia i na categoria k , C_{ik} corresponde à pontuação da alternativa i na categoria k , ($\min\{C_k\}$) corresponde ao valor mínimo do indicador de performance k (entre todas as tecnologias avaliadas) e, analogamente, $\max\{C_k\}$, ao seu valor máximo. O PTC_{ik} foi calculado para cada carga de NG bruto.

$$PTC_{ik} = (C_{ik} - 0,8 * \min\{C_k\}) / (1,2 * \max\{C_k\} - 0,8 * \min\{C_k\}) \quad (3.9)$$

O desempenho técnico global da tecnologia i foi obtido pelo indicador $WPTC_{ik}$ (*Weighted Performance of Technology Alternative i in Category k*), que ponderou seus respectivos valores de PTC_{ik} (Equação (3.10)). Quanto maior o valor do $WPTC_{ik}$, menos sustentável é a tecnologia (por exemplo, maiores valores de consumo de energia, de emissões de CO₂, ou de perdas de HC no gás injetado). As plantas de gás em FPSOs possuem disponibilidade limitada de *footprint* e energia elétrica (100 MW de potência elétrica para os FPSOs do Pré-Sal, Tabela 2.1). Sendo assim, os *PTCs* relativos aos indicadores *PD* e *sFP* foram considerados, como premissa, com peso 4, enquanto os demais indicadores foram igualmente ponderados com peso 1. Nesse caso, *PD* e *sFP* somados foram responsáveis por 66,7% do valor do $WPTC_{ik}$. É importante destacar que a atribuição de diferentes pesos para as categorias, gera uma classificação diferente.

$$WPTC_i = \left(\sum_k^7 W_k PTC_{ik} \right) / \left(\sum_k^7 W_k \right) \quad (3.10)$$

3.5.2 Indicador Econômico

O indicador econômico LCC_i (Life-cycle cost) referente a cada tecnologia foi definido de acordo com a Equação (3.11), onde t é o tempo de vida (anos) do projeto e NG_i^{Exp} é a quantidade equivalente de GJ, obtido através do poder calorífico inferior, de NG exportado por ano. Com isso, a unidade do LCC é \$/GJ-ENG.

$$LCC_i = (CAPEX_i^{Offshore} + t * OPEX_i) / (t * NG_i^{Exp}) \quad (3.11)$$

O valor do $WPTC_i$ foi usado para classificar as tecnologias de acordo com seus desempenhos técnicos. As alternativas de separação de CO₂ que apresentaram os menores valores desse indicador, seguiram para a etapa de avaliação econômica. O desempenho econômico das tecnologias selecionadas foi calculado para a carga de NG bruto com 30% de CO₂.

Nesse estudo, considerou-se um reservatório com 10% de CO₂ no início de sua produção. Espera-se que quando o teor de CO₂ atinja 50%, a vazão de produção esteja em declínio e por isso, o dimensionamento para 30% de CO₂ na carga de NG seria suficiente para a operação ao longo do tempo de vida desse reservatório.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos resultados obtidos pelas simulações em Aspen HYSYS, foi avaliado o desempenho técnico das tecnologias de remoção de CO₂. Para as alternativas com valores de WPTC_i mais baixos, uma etapa adicional de análise econômica foi realizada.

3.6.1 Avaliação Técnica

As Figuras 3.8 a 3.13 apresentam os resultados dos indicadores técnicos usados para comparar as tecnologias. Para a melhor compreensão dos gráficos, os valores numéricos dos parâmetros referentes ao NG com 30% de CO₂ (carga empregada no dimensionamento) foram evidenciados.

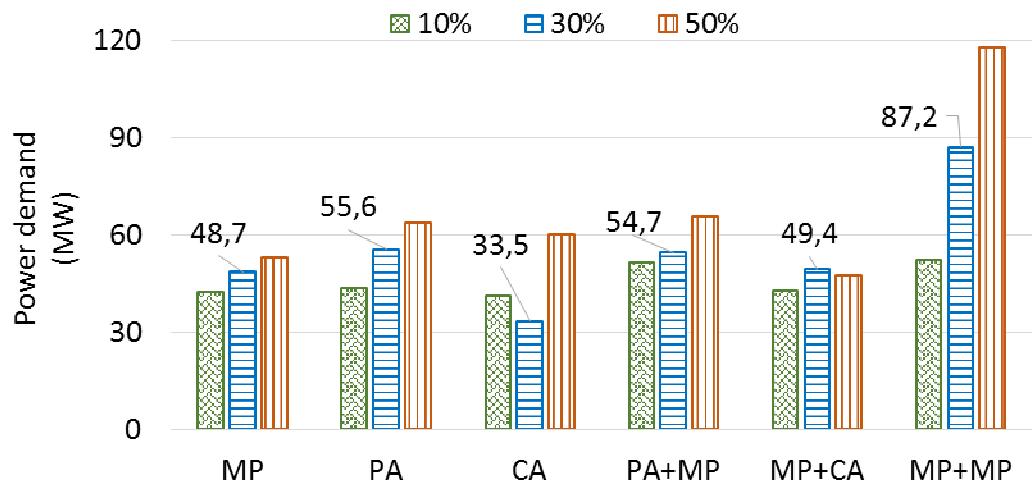


Figura 3.8. Desempenho dos processos para o indicador de Demanda Energética - *PD* (MW).

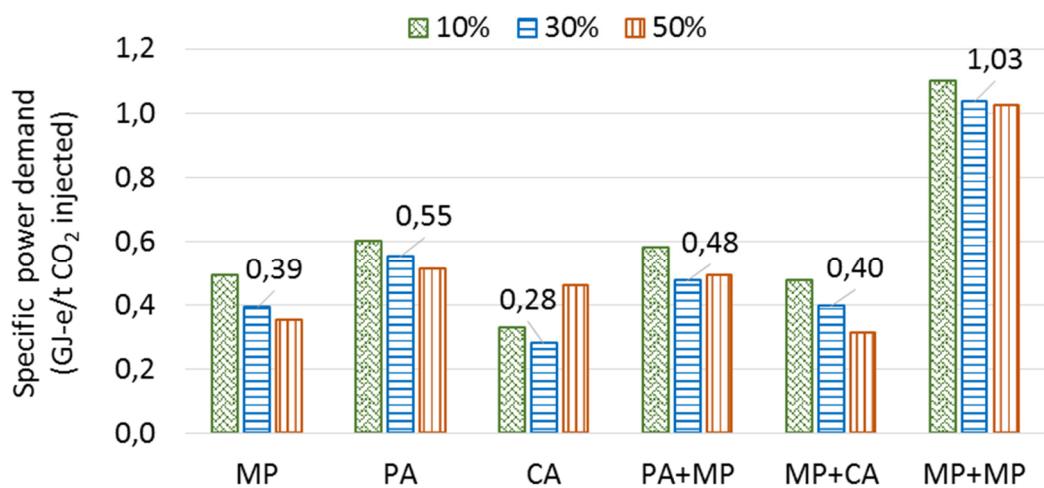


Figura 3.9. Desempenho dos processos para o indicador de Demanda Energética Específica - sPD (GJ-e/tCO₂ injetado).

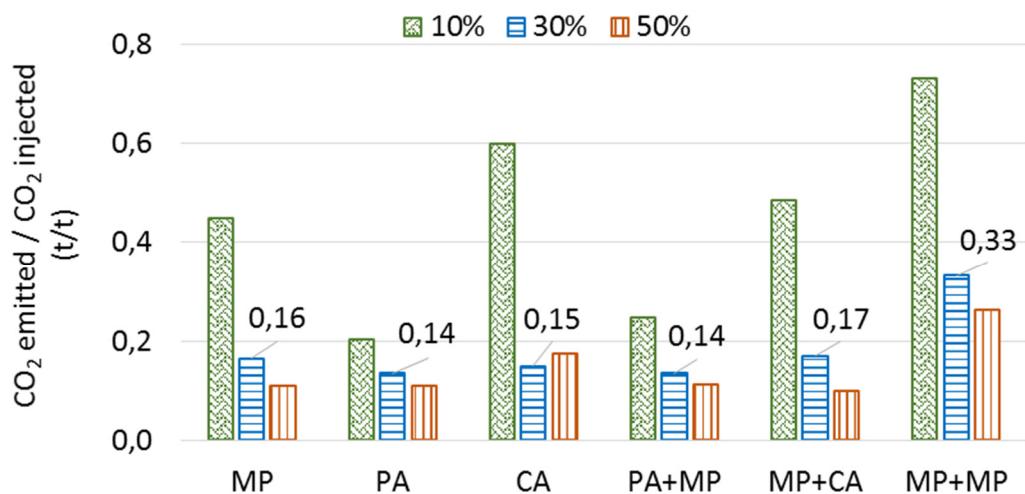


Figura 3.10. Desempenho dos processos para o indicador de Emissões de CO₂ Específicas – $sCO_{2}em$ (tCO₂ emitido/tCO₂ injetado).

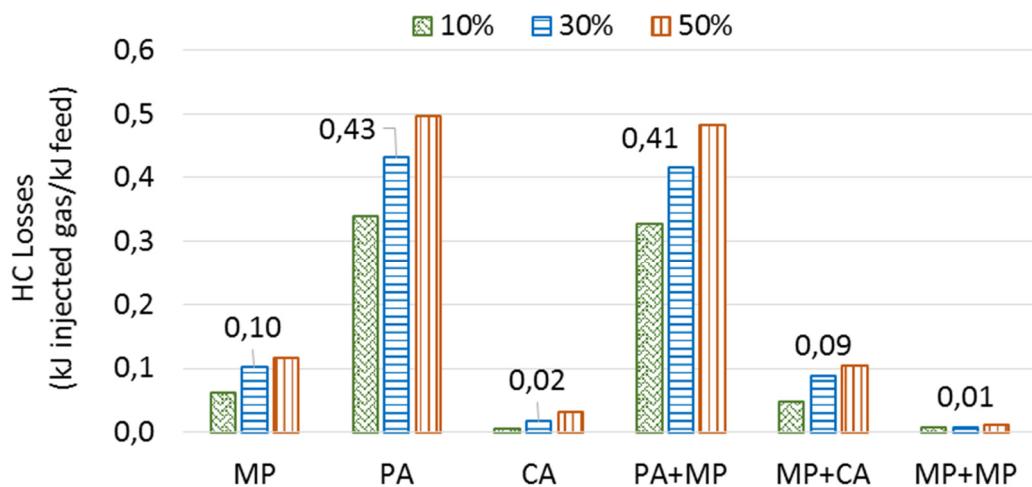


Figura 3.11. Desempenho dos processos para o indicador de Perdas de HC para a Injeção – HC_{Losses} (kJ injetado gas/kJ alimentado).

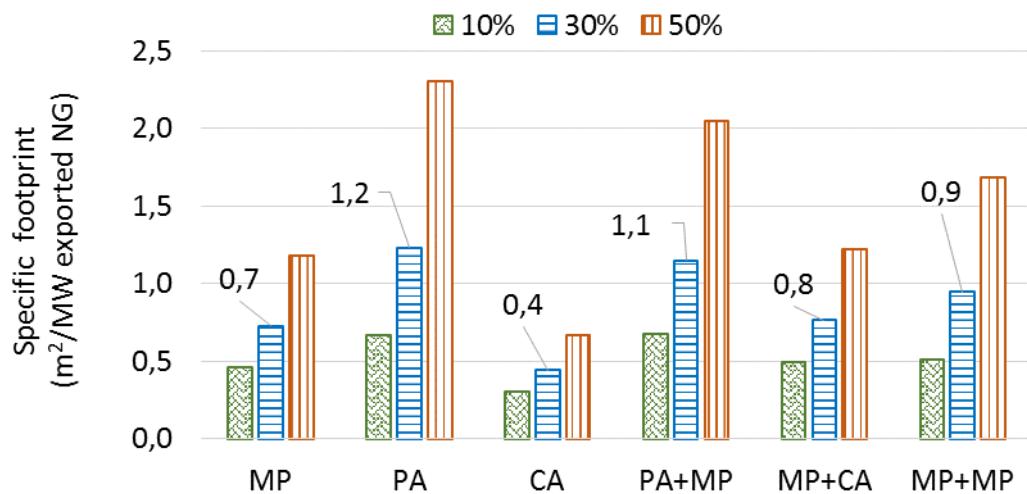


Figura 3.12. Desempenho dos processos para o indicador de *Footprint* Específico – *sFP* (m^2/MW NG exportado).

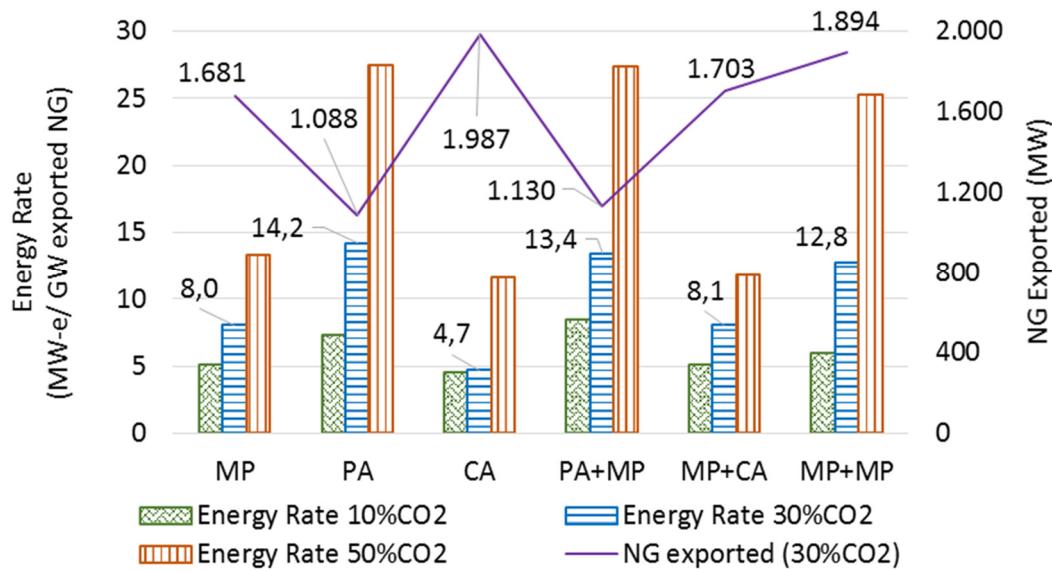


Figura 3.13. Desempenho dos processos para o indicador de Taxa Energética – *ER* (MW-e/GW NG exportado), evidenciando a quantidade de energia gerada.

Em caso de disponibilidade de PHW, oriunda da recuperação térmica de exausto das turbinas a gás, a tecnologia CA exige menor consumo energético (medido em EE) para processar NG bruto com 10 e 30% de CO₂, porém, para cargas com teor mais elevado de CO₂, as tecnologias MP e MP+CA passam a ser mais vantajosas. MP+MP cumpriu o objetivo de reduzir as perdas de HC, mas, para tal, demandou um consumo excessivo de EE devido à existência do trem de compressão adicional para elevar a pressão do Permeado 1 à pressão de alimentação do 2º estágio PM (52 bar). Esse consumo EE atingiu 87 MW para a carga dimensionante (30% de CO₂ no NG bruto), o que representa 87% da potência disponível na FPSO. As alternativas referentes à PA apresentaram perdas de HC elevadas, o que impactou de forma significativa a produção de NG tratado.

Embora os módulos MP estejam associados a baixos valores de *footprint*, os processos que envolvem MP exigem compressores, que possuem *footprint* elevado, o que torna CA mais atrativa. De forma geral, CA apresentou melhor desempenho técnico em praticamente todos os indicadores. As alternativas que utilizaram PA, em função da alta vazão de recirculação e baixa seletividade CO₂/CH₄ do solvente, mostraram resultados desfavoráveis em vários indicadores: demanda energética total e específica, *footprint* específico, perdas de HC e taxa de energia. Dentre as tecnologias híbridas, MP+CA mostrou indicadores de desempenho técnico mais uniformes.

A Figura 3.14 apresenta o valor do índice de desempenho técnico global para todas as opções de tecnologia frente às três cargas de NG bruto, considerando peso 4 para os *PTCs* relativos aos indicadores *PD* e *sFP* e peso unitário para os demais. Tecnicamente, CA se mostrou a alternativa de remoção de CO₂ mais adequada para FPSOs para processar NG bruto com 10 e 30% de CO₂. Para teores mais elevados (>50%), MP+CA se apresenta como uma opção promissora.

De maneira geral, MP e MP+CA foram similares, porém as tecnologias que envolvem PA e a híbrida MP+MP indicaram resultados visivelmente inferiores. Sendo assim, as tecnologias PA, PA+MP e MP+MP não se mostraram favoráveis ao cenário estudado e por essa razão, foram excluídas da análise econômica.

Vale destacar que ao atribuir outros pesos aos indicadores, os resultados podem ser alterados.

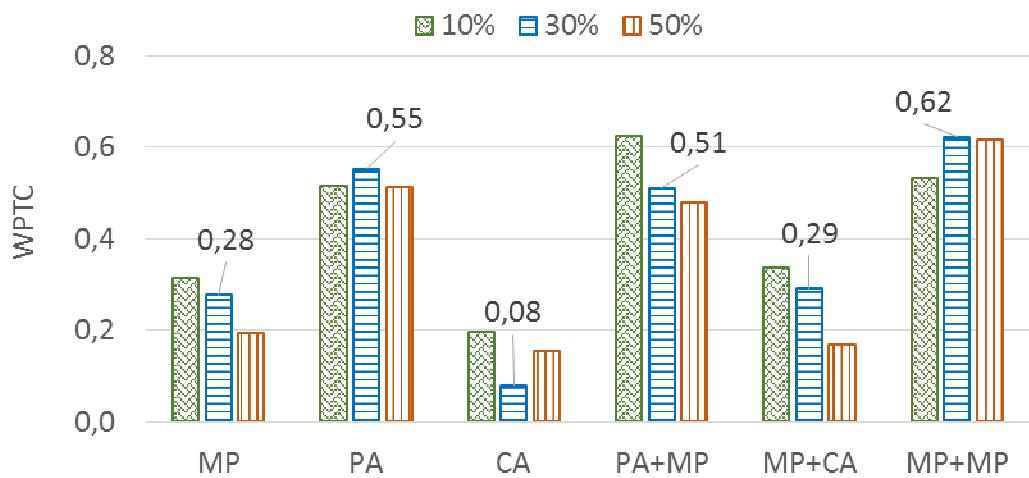


Figura 3.14. Indicador global *WPTC* de cada tecnologia para as três cargas avaliadas.

3.6.2 Avaliação Econômica

O indicador global *WPTC* apontou os melhores desempenhos técnicos para as alternativas simples MP e CA, bem como a híbrida MP+CA, por essa razão, essas avançaram para análise econômica. Essa avaliação foi realizada para a carga considerada dimensionante (30% de CO₂ no NG bruto).

A Tabela 3.6 mostra os resultados de *CAPEX*, *OPEX* e *LCC* calculados para essas três tecnologias. CA também se destacou economicamente, enquanto MP e MP+CA se igualaram, apresentando quase o dobro do valor do *LCC* de CA.

Tabela 3.6. Indicadores econômicos das tecnologias selecionadas (30% de CO₂ no NG).

TECNOLOGIA	CAPEX (MM\$)	OPEX (MM\$/ano)	LCC (\$/GJ-ENG)
MP	262,6	47,7	1,20
CA	210,2	31,4	0,70
MP + CA	268,7	48,4	1,20

3.7 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

O projeto de FPSOs em UDW enfrenta a dificuldade inerente ao processamento de NG rico em CO₂ e alta GOR, o que estimula a busca por tecnologias de separação de CO₂. A compressão do NG tratado para exportação e do CO₂ capturado para EOR desafiam a disponibilidade de energia e de área no *topside* do FPSO. Indicadores de desempenho técnico e econômico foram propostos e aplicados a seis tecnologias de remoção de CO₂ para discriminar as rotas mais adequadas às restrições severas do contexto estudado. MP é amplamente difundida como uma solução pioneira de baixo *footprint*, porém a análise de desempenho global apresentada neste capítulo, sob as premissas adotadas, favorece notoriamente CA. Após CA, mas com considerável distância, MP e a híbrida MP+CA foram similares em termos técnicos e econômicos. Nota-se, porém, que MP+CA apresenta vantagens técnicas para cargas com teor mais elevado em CO₂ (NG bruto com 50% de CO₂), além de oferecer mais flexibilidade que a alternativa simples MP. Em condições ainda mais drásticas que as estudadas neste capítulo, MP+CA tem potencial de superar CA. As opções que envolvem PA definitivamente não são recomendadas para o cenário avaliado. MP+MP, embora possua as menores perdas de HC, demanda um consumo elevado de energia e também não é aconselhável para FPSOs em UDW.

4 CONFIGURAÇÃO ÓTIMA DE TRENS DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O Capítulo 3 apontou melhores desempenhos técnicos para as alternativas simples CA (*Chemical Absorption*) e MP (*Membrane Permeation*) e para a híbrida MP+CA, de acordo com as premissas adotadas, para a remoção de CO₂ de NG em contexto UDW. Dentre essas, CA se destacou no processamento de NG (*Natural Gas*) com teores de CO₂ moderadas, bem como obteve menor custo associado. Observou-se, porém, que MP+CA apresentou vantagens técnicas para cargas com teor mais elevado em CO₂ (NG bruto com 50% de CO₂), além de oferecer mais flexibilidade que a alternativa simples MP. Em condições ainda mais drásticas que as estudadas no capítulo, MP+CA tem potencial de superar CA.

A especificação do CO₂ no NG de venda em altas vazões, típicas de E&P *offshore* do Pré-Sal brasileiro, demandam abordagens mais complexas que as aplicações MP de estágio único, que dominam o mercado. A literatura em MP é dedicada a análises de unidades MP de 1 estágio, avaliando o conflito capacidade-seletividade em resposta a parâmetros de projeto (por exemplo, área MP) (Lindqvist et al., 2014). Cook e Echt (2006) relataram a operação de módulos MP que sofreram um aumento de 35% na vazão de carga do processo (NG bruto com cerca de 15% de CO₂), gerando NG com menos de 2% de CO₂. O aumento da capacidade, com área MP fixa, resultou em menor perda de HC (CH₄) no permeado. Seu resultado evidenciou que a área MP superdimensionada ocorreu para baixas vazões da carga, e sugere a necessidade da exploração do número de módulos (aumento de módulos em operação para maiores vazões de carga) como uma estratégia de atribuir flexibilidade ao processo de separação.

Uma lacuna na literatura foi encontrada no que diz respeito ao impacto do teor de CO₂ no NG nos desempenhos de configuração MP (1 ou múltiplos estágios) como única separação de CO₂ ou como parte de configurações MP+CA híbridas. Além disso, a avaliação da tecnologia MP+CA híbrida tem sido limitada na literatura a um estágio MP seguido de CA, variando restritamente a fração do serviço de remoção de CO₂ realizado por MP. Adicionalmente, a ausência da contabilização de perdas de HC no projeto de separação foi identificada, sendo a maioria dos procedimentos de projeto exclusivamente orientados por especificação de CO₂ no NG de venda.

Em contraste a isso, este capítulo visa otimizar a configuração e condições operacionais de módulos MP usando estrutura de programação não linear, objetivando minimizar a área total de membrana (*footprint* e peso mínimos) de três configurações (1, 2 e 3 estágios MP – 1S, 2S e 3S, respectivamente), restritas pela % de CO₂ no NG tratado (<3%mol – Restrição Tipo 1) ou pela % de CO₂ no IG (>75%mol – Restrição Tipo 2). Nessa última restrição, o teor de CO₂ após MP não foi limitada, e no caso MP+CA, especificamente, este capítulo difere do anterior, que impôs 4% de CO₂ no NG produto de MP.

Os resultados da otimização (área total e por estágio, vazão e composição dos retentados e permeados e produção de NG) foram obtidos considerando 3 cenários de alimentação (10, 30 e 50% de CO₂ no NG bruto). As alternativas de projeto foram comparadas em termos de *footprint*, custos e perdas de HC.

4.2 OTIMIZAÇÃO COM RESTRIÇÕES

Na otimização com restrições, o problema a ser resolvido é a maximização/minimização de uma função objetivo, estando sujeito a restrições de igualdade e/ou de desigualdade, que definem a região viável, ou seja, qualquer ponto dessa região configura uma solução viável. Dependendo do tipo de função objetivo, dos tipos das variáveis de decisão e dos tipos de suas restrições, os problemas de otimização com restrição são comumente chamados de programação linear, programação quadrática, programação não linear, programação inteira, programação inteira mista linear e programação inteira mista não linear. Por ser objeto de estudo deste capítulo, a programação não linear é destacada a seguir.

4.2.1 Programação Não Linear (NLP)

Os problemas NLP podem ser representados de acordo com as Equações (4.1), (4.2) e (4.3) (Edgar, Himmelblau e Lasdon, 2001).

$$\text{Minimizar: } f(\underline{x}) \quad (4.1)$$

$$\text{Sujeito a: } h(\underline{x}) = 0 \quad (4.2)$$

$$g(\underline{x}) \leq 0 \quad (4.3)$$

Onde \underline{x} é um vetor de n variáveis contínuas ($\underline{x} \in \Re^n$), $\underline{h}(\underline{x})$ é vetor de m restrições de igualdade, $\underline{g}(\underline{x})$ é vetor de p restrições de desigualdade e $f(\underline{x})$ é a função objetivo.

Existem vários algoritmos de resolução NLP. Dentre eles, estão: Métodos de Relaxação Lagrangeana e de Funções de Penalidade, Programação Linear Sequencial, Programação Quadrática Sequencial, Gradientes Reduzidos Generalizados (Edgar, Himmelblau e Lasdon, 2001). Vários destes métodos estão configurados como *solvers* específicos do otimizador generalizado GAMS utilizado neste capítulo.

4.3 GENERAL ALGEBRAIC MODELING SYSTEM – GAMS

GAMS é um *software* projetado especificamente para modelar e resolver problemas de otimização gerais. GAMS é compatível com formulações de otimização linear, não linear e inteira mista linear ou não. GAMS permite a implementação de modelos de alta complexidade, garantindo as soluções ótimas de forma eficaz a partir dos inúmeros *solvers* disponíveis em seu banco de recursos (Brooke, Kendrik e Meeraus, 1997).

A estruturação de um problema no GAMS (dados de entrada) consiste basicamente na declaração e atribuição de índices, dados, variáveis e equações e posterior escolha do modelo de programação e do *solver* (Brooke, Kendrik e Meeraus, 1997).

De forma resumida, a linguagem básica do GAMS, segue os seguintes passos:

1. *Sets* – definição de índices;
2. *Parameters* – declaração das constantes do problema, podendo ser tabelas (matrizes), vetores ou escalares;
3. *Variables* – são os fatores (reais, inteiros, binários) a serem otimizados;
4. *Equations* – função objetivo, igualdades e desigualdades do modelo;
5. *Model* – reúne as equações, nomeando o problema;
6. *Solve* – dá início aos cálculos. Nesse comando deve-se definir a modelagem, escolher o *solver*, indicar qual das equações é a função objetivo e evidenciar se ocorrerá minimização ou maximização.

4.3.1 Solver CONOPT

CONOPT (*Continuous Optimizer*) é um *solver*, disponível na plataforma GAMS, que soluciona problemas de otimização não linear (NLP) em grande escala. Ele foi desenvolvido e é mantido pela empresa *ARKI Consulting & Development A/S* em Bagsvaerd na Dinamarca. CONOPT foi projetado tendo como base o método de Gradiente Reduzido Generalizado, que garante confiabilidade e rapidez na resolução de problemas com alto grau de não linearidade. É um método de caminho viável (ponto interior) porque suas progressões garantem sempre a satisfação das restrições do problema. Com isso, esse *solver* é o preferido em problemas não lineares complexos em que pontos viáveis (não necessariamente ótimos) são alcançáveis facilmente (disponível em: <http://www.conopt.com>).

4.4 MODELAGEM MP

A literatura apresenta vários modelos que visam reproduzir o funcionamento MP. Entretanto, em sua maioria, a seletividade é considerada constante, como visto em Qi e Henson (2000), que investigaram a configuração ótima de arranjos MP que minimizavam o custo da separação de CO₂ de NG. Lock et al. (2015) também consideraram a seletividade constante (em cada simulação) para concluírem que o fluxo em contracorrente foi o de melhor eficiência de separação do CO₂ de NG, dentre as alternativas estudadas (co-corrente, contracorrente ou fluxo radial).

Os modelos descritos a seguir são mais robustos e conseguem reproduzir, de forma eficaz, o funcionamento de membranas de fibra oca (HF – *Hollow-Fiber*) na separação de CO₂ de NG.

4.4.1 Modelo RMP (*Rigorous Membrane Permeation*)

O modelo RMP, desenvolvido por De Medeiros et al. (2008), é baseado no problema de Permeação Diferencial de Gases em módulos MP *skin-dense*. Optou-se pelo enquadramento em HF, pelo fato dessa configuração ser utilizada por um dos principais fornecedores MP em plantas *offshore* no cenário GN na primeira década do século XXI, NATCO.

A modelagem RMP é rigorosa dos pontos de vista da termodinâmica, da mecânica dos fluidos, da transferência de calor e do transporte em membranas densas. Isso permite que o modelo seja robusto, confiável e tenha desempenho numérico em qualquer valor de pressão, temperatura e composição do gás a ser tratado por permeação.

Trata-se de um problema multicomponente com espécies químicas reais, onde as forças motrizes de permeação são expressas em termos das diferenças de fugacidades das espécies respectivas. Os fluxos são calculados a partir de valores de permeâncias da literatura obtidos para sete membranas de perfil comercial (De Medeiros et al., 2008).

Em relação ao cálculo de propriedades termodinâmicas, utiliza-se o comportamento de fluido compressível real via Equações Cúbicas de Estado como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. As propriedades como: Entalpias, Densidades, Fugacidades, Capacidades Caloríficas, Entropias, Velocidade do Som, Derivadas da Densidade com Temperatura e Pressão, dentre outras, são calculadas rigorosamente para ambas as fases – Permeado (L) e Retentado (V).

Os escoamentos das fases Permeado e Retentado são considerados Escoamentos Compressíveis Completos em 1 Dimensão e em Regime Estacionário (Figura 4.1) com fatores de atrito generalizados via Equação de Churchill. As fibras ocas são modeladas como cilindros ocos paralelos.

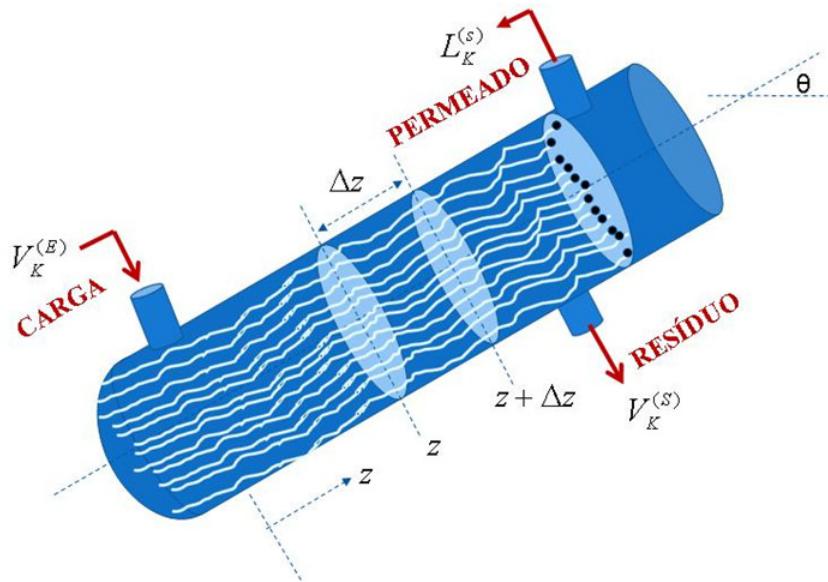


Figura 4.1: Módulo HF com escoamento paralelo 1D (eixo z) de retentado e permeado.

Fonte: De Medeiros et al. (2008).

São resolvidas, então, equações diferenciais ao longo da dimensão característica do permeador. As Equações (4.4) a (4.12) regem o Modelo RPM e estão presentes em De Medeiros et al. (2008).

4.4.1.1 Balanços de Massa de Espécies na Direção Axial do Casco

Fase V:

$$\frac{\partial V_k}{\partial z} = -S a N_k \quad (4.4)$$

Fase L:

$$\frac{\partial L_k}{\partial z} = S a N_k \quad (4.5)$$

4.4.1.2 Balanços de Momentum na Direção Axial do Casco

Fase V:

$$\left\{ I - \Gamma_{P_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 \right\} \frac{\partial P_V}{\partial z} + \left\{ -\Gamma_{T_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_V}{\partial z} = \frac{S a q}{S_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right) - \rho_V g \sin(\theta) - \frac{\Psi_V (\pi D + S a)}{S_V} \quad (4.6)$$

Fase L:

$$\left\{ I - \Gamma_{P_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 \right\} \frac{\partial P_L}{\partial z} + \left\{ -\Gamma_{T_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_L}{\partial z} = -\frac{S a q}{S_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right) - \rho_L g \sin(\theta) - \frac{\Psi_L S a}{S_L} \quad (4.7)$$

onde:

$$\Gamma_{P_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}, \Gamma_{P_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial P} \right)_{T, \underline{N}}, \Gamma_{T_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}}, \Gamma_{T_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T} \right)_{P, \underline{N}} \quad (4.8)$$

4.4.1.3 Balanços de Energia na Direção Axial do Casco

Fase V:

$$\begin{aligned} \left\{ 1 - \Gamma_{P_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 + \frac{T_V \Gamma_{T_V}}{\rho_V} \right\} \frac{\partial P_V}{\partial z} + \left\{ \frac{\rho \bar{C}_P^V}{M_V} - \Gamma_{T_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_V}{\partial z} = -\rho_V g \sin(\theta) + \\ + \rho_V \left(\frac{S a q}{q_V} \right) \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 + \frac{\Omega_E \pi D \rho_V}{q_V} (T_E - T_V) - \frac{\Omega_S a \rho_V}{q_V} (T_V - T_L) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Fase L:

$$\begin{aligned} \left\{ 1 - \Gamma_{P_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 + \frac{T_L \Gamma_{T_L}}{\rho_L} \right\} \frac{\partial P_L}{\partial z} + \left\{ \frac{\rho \bar{C}_P^L}{M_L} - \Gamma_{T_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_L}{\partial z} = -\rho_L g \sin(\theta) \\ - \rho_L \left(\frac{S a q}{q_L} \right) \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right) + \frac{\Omega_S a \rho_L}{q_L} (T_V - T_L) + \frac{S a \rho_L}{q_L} \sum_k N_k (E_k^V - E_k^L) \end{aligned} \quad (4.10)$$

4.4.1.4 Termos Cisalhantes de Escoamento

Fase V:

$$\Psi_V = \frac{1}{8} f_V \left(\frac{q_V^2}{\rho_V S_V^2} \right) \quad , \quad f_V = f_V (Re_V, \frac{\epsilon_V}{D_V}) \quad , \quad Re_V = \frac{4 q_V}{\varphi_V \mu_V} \quad (4.11)$$

Fase L:

$$\Psi_L = \frac{1}{8} f_L \left(\frac{q_L^2}{\rho_L S_L^2} \right) \quad , \quad f_L = f_L (Re_L, \frac{\epsilon_L}{D_L}) \quad , \quad Re_L = \frac{4 q_L}{\varphi_L \mu_L} \quad (4.12)$$

As principais simplificações do modelo se devem às premissas de regime estacionário e de unidimensionalidade espacial ao longo do módulo MP.

O modelo RMP foi desenvolvido em 2008 e instalado no simulador SPM criado pelo Lab. H2CIN da Escola de Química da UFRJ. Posteriormente, em 2010, os recursos do simulador SPM foram expandidos dando origem ao simulador SPM2010 para fluxogramas MP (de Medeiros et al., 2008; de Medeiros et al., 2014). Assim qualquer aplicação do SPM2010 citada neste trabalho está utilizando o modelo RMP.

4.4.2 Modelo de Superfície de Resposta

O simulador SPM2010 é rigoroso em termos termodinâmicos e em termos de escoamento compressível, além de ter ferramentas para prever condensação no retentado ao longo do módulo MP. Entretanto SPM2010 não está apropriado para aplicações envolvendo otimização de trens MP, nem como modelador MP em fluxogramas Aspen-Hysys. Por este motivo, De Medeiros e Araújo (2014) desenvolveram um Modelo *Short-Cut* de Superfície de Resposta (SR - *Surface Response*) para prever respostas do Modelo RMP sem utilizar o simulador SPM2010. O modelo SR foi treinado sobre um projeto fatorial 3^5 com 243 corridas MP feitas em SPM2010 ao processar cargas com CO₂ e CH₄ de acordo com um cenário de treinamento compatível com aplicações de purificação de GN rico em CO₂. Assim, o preditor SR de MP pode ser largamente utilizado no otimizador GAMS, bem como em ambiente HYSYS de simulação.

No processo MP de separação de CO₂ de NG, as principais espécies envolvidas são CO₂ e CH₄. Embora H₂S e H₂O sejam bons candidatos a permear, normalmente não estão presentes na MP por terem sido previamente removidos nas respectivas etapas de adoçamento e desidratação. Pelo tamanho, os compostos C₂⁺ podem ser considerados com permeação desprezível. O N₂ tem tamanho suficiente para permear, porém está presente em baixos teores (isto é, com pequena fugacidade) no NG, de modo que sua permeação também pode ser desconsiderada. Da análise SR desenvolvida por de Medeiros e Araújo (2014), foram escolhidas para o presente estudo, as seguintes respostas:

- Recuperação % de CH₄ no Permeado ($REC^L_{CH_4}$ em %);
- Recuperação % de CO₂ no Permeado ($REC^L_{CO_2}$ em %);

E para prever essas respostas, os autores selecionaram cinco Fatores Independentes relevantes:

- Pressão Parcial de CH₄ na Carga (PP_{CH_4} em bar);
- Pressão Parcial de CO₂ na Carga (PP_{CO_2} em bar);
- Área de Permeação por Unidade de Carga (A/Feed em m²/(Nm³/h));
- Pressão de Descarga de Permeado (P_{PERM} em bar);
- Temperatura da Carga (T_{FEED} em K).

De Medeiros e Araújo (2014) destacaram que os Fatores são ordenados de maneira levemente diferente de acordo com a resposta analisada:

- Para prever $REC^{L_{CH4}} (\%)$, são usados: $F_1 = PP_{CO2} (\text{bar})$, $F_2 = PP_{CH4} (\text{bar})$, $F_3 = A/Feed (m^2/(Nm^3/h))$, $F_4 = P_{PERM} (\text{bar})$, $F_5 = T_{FEED} (K)$;
- Para prever $REC^{L_{CO2}} (\%)$, são usados: $F_1 = PP_{CH4} (\text{bar})$, $F_2 = PP_{CO2} (\text{bar})$, $F_3 = A/Feed (m^2/(Nm^3/h))$, $F_4 = P_{PERM} (\text{bar})$, $F_5 = T_{FEED} (K)$;

É possível observar que a diferença reside na definição dos fatores F_1 e F_2 , sendo os demais, F_3 , F_4 e F_5 , mantidos constantes nas três respostas para cada simulação.

4.4.2.1 Recuperação de CH₄ no Permeado

A forma SR obtida para a $REC^{L_{CH4}} (\%)$, variável dependente Y, é dada em função dos Fatores (variáveis independentes) $F_1 = PP_{CO2} (\text{bar})$, $F_2 = PP_{CH4} (\text{bar})$, $F_3 = A/Feed (m^2/(Nm^3/h))$, $F_4 = P_{PERM} (\text{bar})$ e $F_5 = T_{FEED} (K)$, de acordo com a Equação (4.13). A Tabela 4.1 mostra os valores de cada fator que foram estudados por De Medeiros e Araújo (2014), enquanto a Tabela 4.2 contém os valores dos parâmetros obtidos após o ajuste.

$$Y = B_0 + B_1.F_1 + B_2.F_2 + B_3.F_3 + B_4.F_4 + B_5.F_1^2 + B_6.F_4^2 + (B_7.F_2 + B_8.F_3 + B_9.F_4 + B_{10}.F_5).F_1 + (B_{11}.F_3 + B_{12}.F_4).F_2 + (B_{13}.F_4 + B_{14}.F_5).F_3 + B_{15}.F_4.F_5 \quad (4.13)$$

Tabela 4.1 Valores analisados de cada fator em SR $REC^{L_{CH4}} (\%)$.

Fatores	Valores
F_1	4; 12; 20; 5,5; 16,5; 27,5; 7; 21; 35
F_2	36; 28; 20; 49,5; 38,5; 27,5; 63; 49; 35
F_3	0,58289; 1,1658; 1,7487
F_4	4; 8; 12
F_5	313,15; 323,15; 333,15

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

Tabela 4.2 Parâmetros para SR $REC_{CH_4}^L (\%)$.

Parâmetro	Valor Estimado	Desvio Padrão	95% de Confiança Limite Inferior	95% de Confiança Limite Superior	Teste de Significância	Limite de Significância	Status de Significância
B ₀	-2,79258	0,783	-4,33455	-1,25061	12,735	3,8828	Sim
B ₁	-0,958001	0,125	-1,20376	-0,71224	58,999	3,8828	Sim
B ₂	0,06217	0,0138	0,0349361	0,0894039	20,234	3,8828	Sim
B ₃	-8,51175	2,45	-13,3402	-3,68328	12,066	3,8828	Sim
B ₄	1,60924	0,332	0,954072	2,2644	23,425	3,8828	Sim
B ₅	0,00596025	0,000403	0,00516652	0,00675398	218,94	3,8828	Sim
B ₆	0,00195653	0,00483	-0,00755595	0,011469	0,16426	3,8828	-----
B ₇	-0,00593021	0,000492	-0,00689965	-0,00496076	145,29	3,8828	Sim
B ₈	0,849712	0,00789	0,834158	0,865267	11587	3,8828	Sim
B ₉	-0,0119562	0,00114	-0,0142054	-0,00970704	109,72	3,8828	Sim
B ₁₀	0,00293719	0,000377	0,00219355	0,00368083	60,573	3,8828	Sim
B ₁₁	0,274505	0,00705	0,260613	0,288397	1516	3,8828	Sim
B ₁₂	0,00304543	0,00103	0,00102204	0,00506882	8,7958	3,8828	Sim
B ₁₃	-0,588134	0,0235	-0,634475	-0,541793	625,41	3,8828	Sim
B ₁₄	0,0355225	0,00747	0,0207981	0,0502468	22,598	3,8828	Sim
B ₁₅	-0,00455962	0,000985	-0,00650105	-0,0026182	21,417	3,8828	Sim

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

As Figuras 4.2 e 4.3 foram construídas ao longo do processo de calibração da melhor SR de predição de REC^L_{CH4} (%) dada pela Equação (4.13). A Figura 4.2 mostra o Diagrama de Respostas Observadas (*Averages*) versus Respostas Preditas após o ajuste de REC^L_{CH4} (%). É possível notar a excelente concentração de pontos na diagonal. A Figura 4.3 ilustra a SR REC^L_{CH4} (%) versus $F_2=PP_{CH4}(bar)$ e $F_3=A/Feed(m^2/(Nm^3/h))$ para 03 Níveis dos demais Fatores ($F_1 = PP_{CO2} (bar)$, $F_4 = P_{PERM} (bar)$, $F_5 = T_{FEED} (K)$) com Respostas Observadas (*Averages*), incluindo 02 Planos de Limites de 95% de Confiança para Respostas Corretas. Os níveis dos demais fatores escolhidos foram: $PP_{CO2} = 4 bar$, $P_{PERM} = 4 bar$, $F_{FEED} = 313,15K$; $PP_{CO2} = 16,5 bar$, $P_{PERM} = 8 bar$, $F_5 = 323,15K$ e $PP_{CO2} = 35 bar$, $P_{PERM} = 12 bar$, $F_5 = 333,15K$. Observa-se que os pontos experimentais, em sua maioria, se encontram entre os Planos de 95% de confiança que cercam a SR.

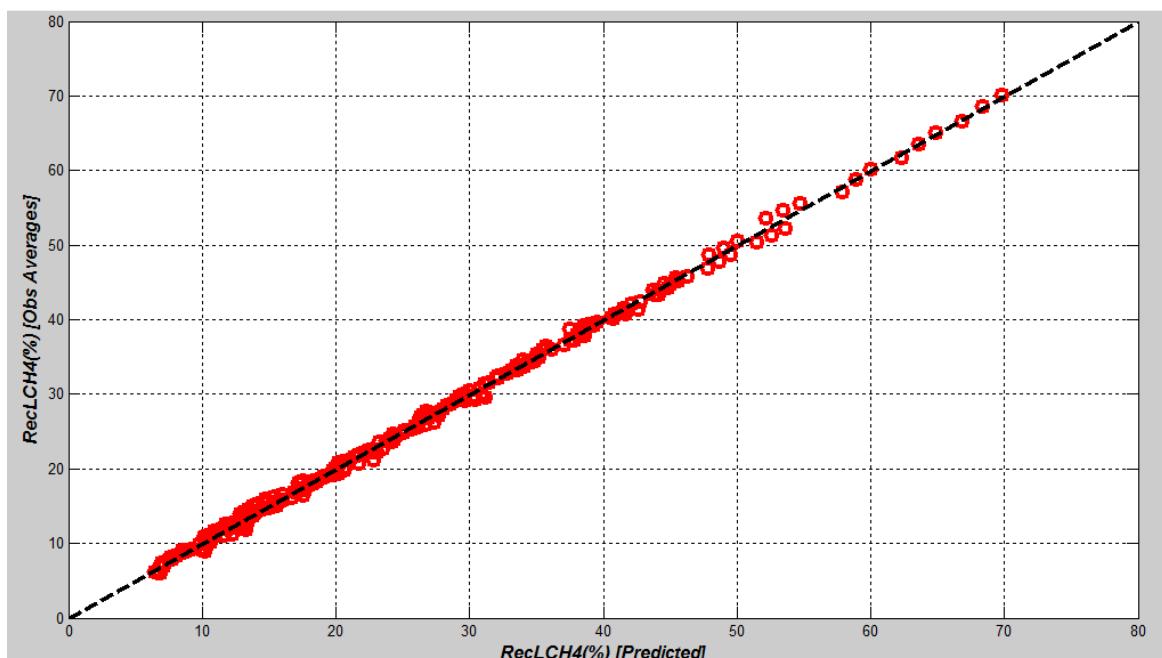


Figura 4.2: Respostas Observadas (*Averages*) versus Respostas Preditas após o ajuste de REC^L_{CH4} (%) com a Equação (4.13).

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

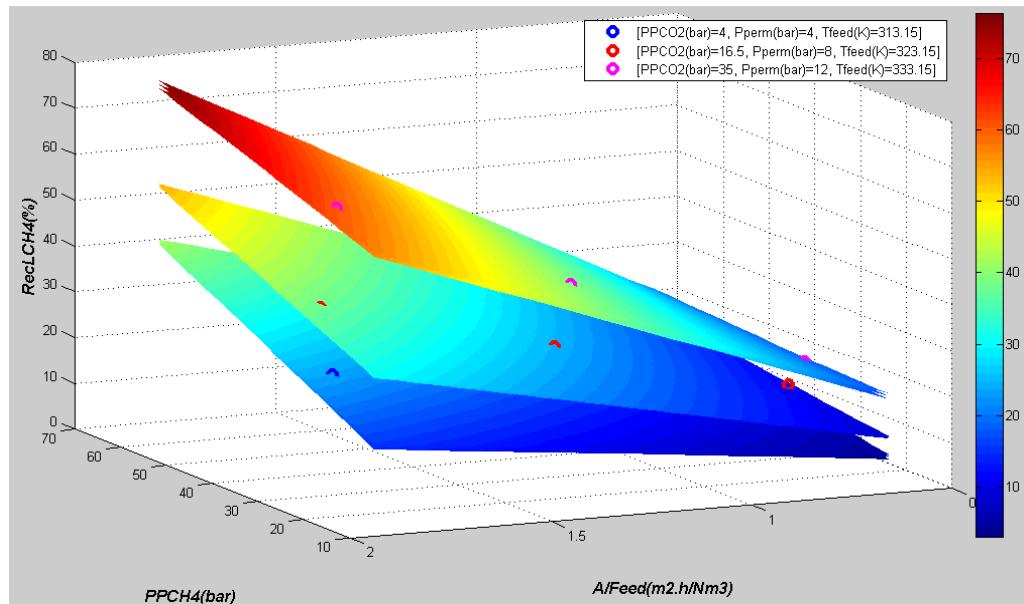


Figura 4.3: SR REC^L_{CH4} (%) versus $F_2 = PP_{CH4}(\text{bar})$, $F_3 = A/\text{Feed}(m^2/(Nm^3/h))$ para 03 Níveis dos demais Fatores com Respostas Observadas (Averages) e Planos de Limites de 95% de Confiança para Respostas Corretas.

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

4.4.2.2 Recuperação de CO₂ no Permeado

A forma SR alcançada para Rec^L_{CO2} (%), variável dependente Y, é escrita em função dos Fatores (variáveis independentes) $F_1 = PP_{CH4}$ (bar), $F_2 = PP_{CO2}$ (bar), $F_3 = A/\text{Feed}$ ($m^2/(Nm^3/h)$), $F_4 = P_{PERM}$ (bar) e $F_5 = T_{FEED}$ (K), conforme mostra a Equação (4.14). A Tabela 4.3 mostra os valores de cada fator que foram estudados por De Medeiros e Araújo (2014), enquanto a Tabela 4.4 contém os valores dos parâmetros obtidos após o ajuste.

$$Y = B_0 + B_1.F_2 + B_2.F_3 + B_3.F_4 + B_4.F_1^2 + B_5.F_2^2 + B_6.F_3^2 + (B_7.F_2 + B_8.F_3 + B_9.F_4 + B_{10}.F_5).F_1 + (B_{11}.F_3 + B_{12}.F_4).F_2 + (B_{13}.F_4 + B_{14}.F_5).F_3 + B_{15}.F_4.F_5 \quad (4.14)$$

Tabela 4.3 Valores analisados de cada fator em SR REC^L_{CO2} (%).

Fatores	Valores
F_1	36; 28; 20; 49,5; 38,5; 27,5; 63; 49; 35
F_2	4; 12; 20; 5,5; 16,5; 27,5; 7; 21; 35
F_3	0,58289; 1,1658; 1,7487
F_4	4; 8; 12
F_5	313,15; 323,15; 333,15

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

Tabela 4.4 Parâmetros para SR $REC^L_{CO_2}$ (%).

Parâmetro	Valor	Desvio	95% de Confiança	95% de Confiança	Teste de	Limite de	Status de
	Estimado	Padrão	Limite Inferior	Limite Superior	Significância	Significância	Significância
B ₀	36,9348	3,93	29,1926	44,6769	88,367	3,8828	Sim
B ₁	3,45146	0,129	3,19666	3,70626	712,42	3,8828	Sim
B ₂	39,4261	6,61	26,4065	52,4457	35,605	3,8828	Sim
B ₃	-9,76926	1,15	-12,0399	-7,49866	71,876	3,8828	Sim
B ₄	0,00259308	0,00119	0,000243151	0,00494301	4,7278	3,8828	Sim
B ₅	-0,0368232	0,00146	-0,039709	-0,0339374	632,18	3,8828	Sim
B ₆	-7,14655	0,76	-8,64493	-5,64817	88,326	3,8828	Sim
B ₇	-0,0252322	0,00227	-0,0296958	-0,0207686	124,08	3,8828	Sim
B ₈	0,0111323	0,0245	-0,0371999	0,0594644	0,20598	3,8828	-----
B ₉	0,0362618	0,00353	0,0293132	0,0432105	105,74	3,8828	Sim
B ₁₀	0,000736667	0,000401	-5,25282E-05	0,00152586	3,3831	3,8828	Provável
B ₁₁	-0,482942	0,0274	-0,537016	-0,428868	309,71	3,8828	Sim
B ₁₂	0,108566	0,00393	0,10082	0,116313	762,64	3,8828	Sim
B ₁₃	1,18341	0,0813	1,02316	1,34366	211,75	3,8828	Sim
B ₁₄	-0,0242281	0,019	-0,0616061	0,0131499	1,6313	3,8828	Provável
B ₁₅	0,00728997	0,00348	0,000438147	0,0141418	4,3952	3,8828	Sim

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

As duas figuras que se seguem foram obtidas ao longo do processo de calibração da melhor SR de predição de $REC^L_{CO_2}$ (%) dada pela Equação (4.14). A Figura 4.4 apresenta o Diagrama de Respostas Observadas (*Averages*) versus Respostas Preditas após o ajuste de $REC^L_{CO_2}$ (%). É possível observar a significativa concentração de pontos na diagonal. A Figura 4.5 mostra a SR $REC^L_{CO_2}$ (%) versus $F_2=PP_{CO_2}(\text{bar})$ e $F_3=A/\text{Feed}(m^2/(Nm^3/h))$ para 03 Níveis dos demais Fatores ($F_1 = PP_{CH_4} (\text{bar})$, $F_4 = P_{PERM} (\text{bar})$, $F_5 = T_{FEED} (K)$) com Respostas Observadas (*Averages*), incluindo 02 Planos de Limites de 95% de Confiança para Respostas Corretas. Os níveis dos demais fatores escolhidos foram: $PP_{CH_4} = 20 \text{ bar}$, $P_{PERM} = 4 \text{ bar}$, $T_{FEED} = 313,15K$; $PP_{CH_4} = 36 \text{ bar}$, $P_{PERM} = 8 \text{ bar}$, $F_5 = 323,15K$ e $PP_{CH_4} = 63 \text{ bar}$, $P_{PERM} = 12 \text{ bar}$, $F_5 = 333,15K$. Nota-se que os pontos experimentais, em sua maioria, estão localizados entre os planos de 95% de confiança que cercam a SR.

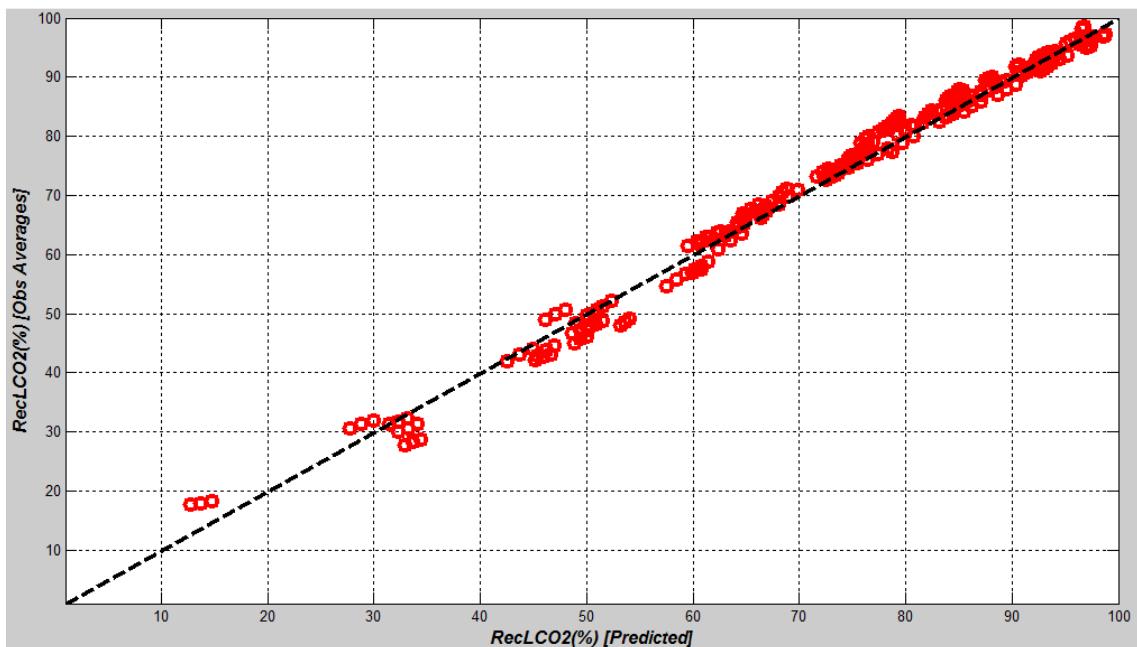


Figura 4.4: Respostas Observadas (*Averages*) versus Respostas Preditas após o ajuste de $REC^L_{CO_2}$ (%) com a Equação (4.14).

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

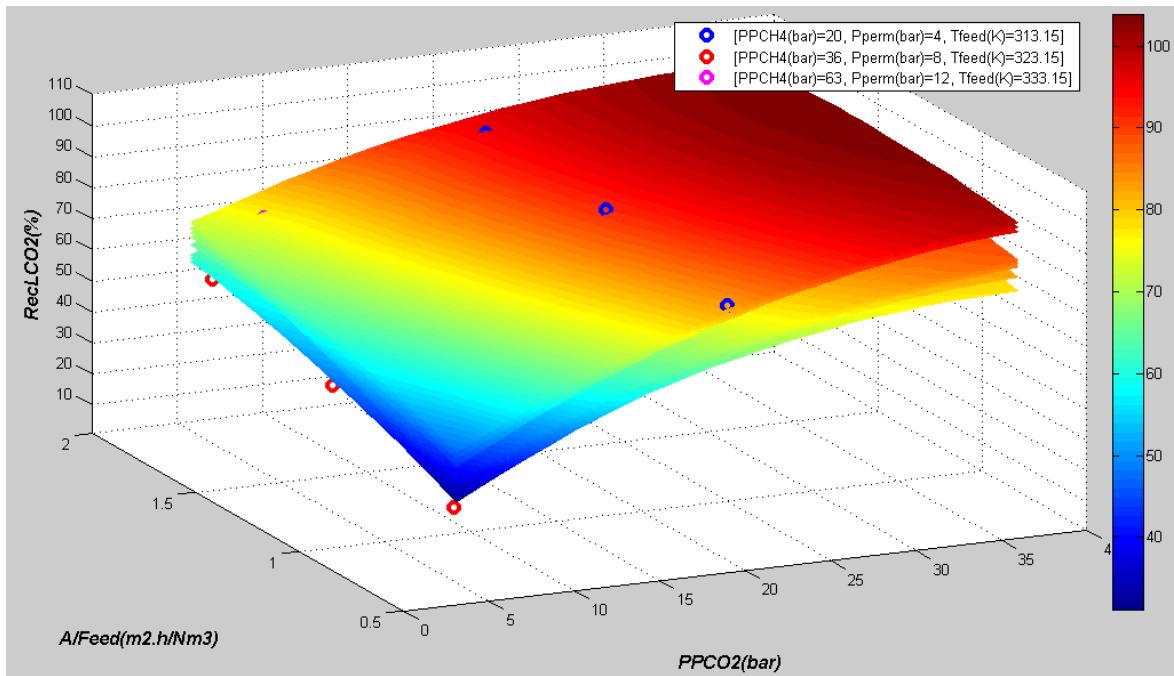


Figura 4.5: SR $REC^L_{CO_2}$ (%) versus $F_2=PP_{CO_2}(bar)$, $F_3=A/Feed(m^2/(Nm^3/h))$ para 03 Níveis dos demais Fatores com Respostas Observadas (Averages) e Planos de Limites de 95% de Confiança para Respostas Corretas.

Fonte: De Medeiros e Araújo (2014).

4.5 CONFIGURAÇÕES MP

A Figura 4.6 apresenta as configurações MP avaliadas neste estudo. A primeira estrutura analisada contém um único estágio de permeação (1S), no qual o Retentado 1 já é a corrente de NG tratado, enquanto o Permeado 1 é a corrente rica em CO₂ que segue para injeção (Figura 4.6a). As outras duas configurações consistem em estágios MP múltiplos seriados pelo retentado, seguindo dois arranjos: com dois estágios (2S) (Figura 4.6b) e com três estágios (3S) (Figura 4.6c). Nota-se que no caso 2S, o Retentado 1 é a alimentação para o segundo estágio, passando através de um aquecedor para que a temperatura adequada de alimentação de membrana seja alcançada. O permeado rico em CO₂ gerado no segundo estágio tem a mesma pressão do Permeado 1 e são misturados antes de serem direcionados para injeção. Nesse caso, o Retentado 2 é a corrente de NG tratado. A configuração S3 segue o mesmo conceito da S2. Nota-se que neste capítulo, optou-se por investigar a configuração MP seriada pelo retentado, e não pelo permeado, contrariamente ao capítulo anterior.

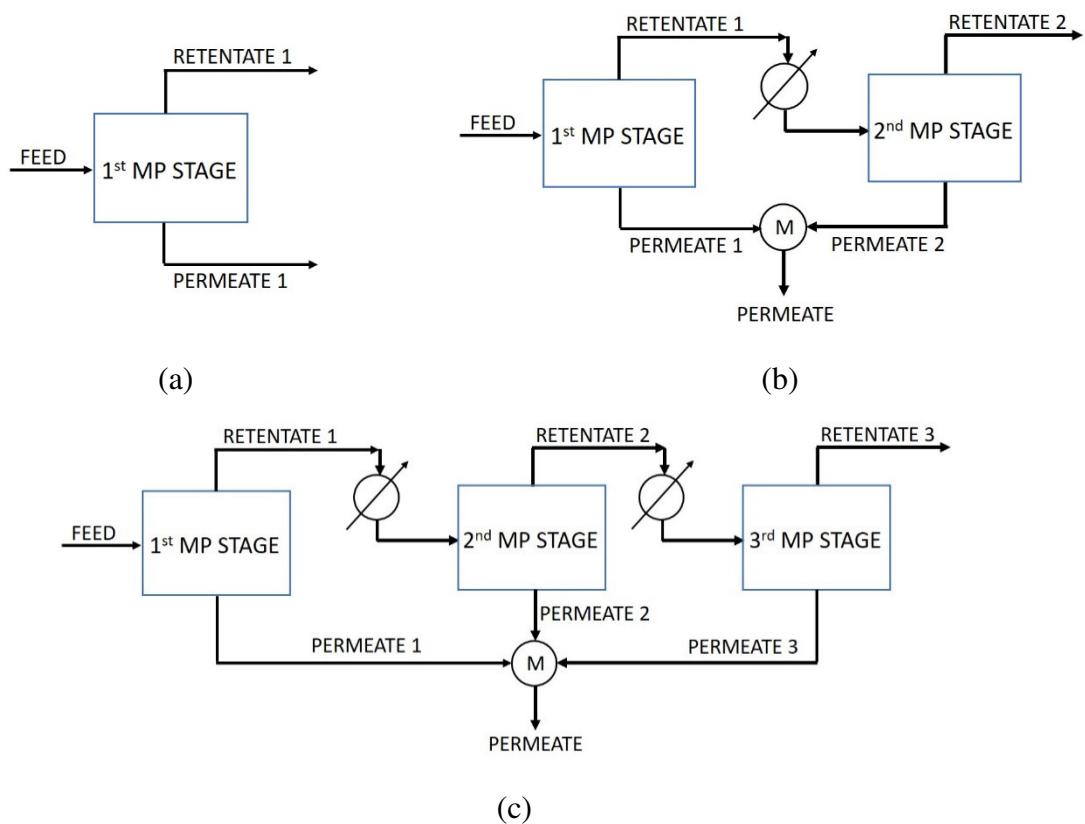


Figura 4.6. Configurações MP avaliadas: (a) um estágio (1S), (b) dois estágios (2S) e (c) três estágios (3S).

4.6 OTIMIZAÇÃO DE TRENS DE MP

A otimização das configurações de módulos MP e condições operacionais foi realizada utilizando a estrutura de programação não-linear, resolvida no *software* GAMS (solver CONOPT). Para reduzir o esforço computacional, os modelos de superfície de resposta (SR) desenvolvidos por De Medeiros e Araújo (2014) foram empregados para calcular a recuperação de CH₄ ($REC^{L_{CH_4}}$, em %) e de CO₂ ($REC^{L_{CO_2}}$, em %) nos permeados a fim de obter como resultados a área MP mínima, as concentrações dos retentados e permeados e a produção de NG.

A metodologia foi aplicada às 3 configurações MP, e avaliada para 3 cargas de NG bruto (RNG – *Raw Natural Gas*), com teor crescente em CO₂ (condições iguais ao do Capítulo 3 – Tabela 3.2.), totalizando 9 cenários.

Os arranjos ótimos foram buscados sob duas estratégias de otimização de projeto:

- (a) Restrição Tipo 1: a membrana é responsável pela especificação do NG de venda (3% mol de CO₂), com variação consequente das perdas de HC dentre as alternativas de configuração MP, ou
- (b) Restrição Tipo 2: as perdas de HC são controladas pelo estabelecimento de uma concentração de CO₂ mínima no IG, *Injection Gas*, (corrente de permeado total com 75% mol de CO₂). Caso o NG não tenha atingido a especificação de venda nessas condições, uma unidade CA a jusante está disponível para tal fim, gerando assim, uma estrutura híbrida MP+CA.

Como premissas, considerou-se que:

- Hidrocarbonetos iguais ou superiores a C₂ não permeiam pela membrana;
- O N₂ não permeia, devido à sua baixa fugacidade;
- O fator F₃ (Área de Permeação por Unidade de Carga) apresenta o valor mínimo de 0,4 m²/(Nm³/h), para que esteja próximo aos valores estudados por De Medeiros e Araújo (2014).

Para todas as cargas de RNG avaliadas, um pré-tratamento *Joule-Thomson* é imposto para cumprir as exigências de HCDP para evitar a plastificação das membranas (Adewole et al, 2013). O Apêndice B contém as correntes resultantes do Processo JT, que seguem para MP. Vale observar que o estudo foi realizado após a etapas de separação de H₂S e de desidratação e por essa razão, as cargas foram consideradas isentas de água e de compostos de enxofre.

A Figura 4.7 mostra os dois tipos de restrições da otimização e a ordem das etapas do problema a serem resolvidas. O pré-tratamento de RNG (JT) e o polimento CA posterior à MP são executados em Aspen-Hysys, produzindo balanços de massa e energia do sistema de processamento de NG, que, em seguida, serão usados para o dimensionamento de equipamentos necessário para a estimativa de desempenho econômico. Os fluxogramas, desenvolvidos em Aspen-Hysys, dos processos JT e CA estão presentes no Apêndice A.

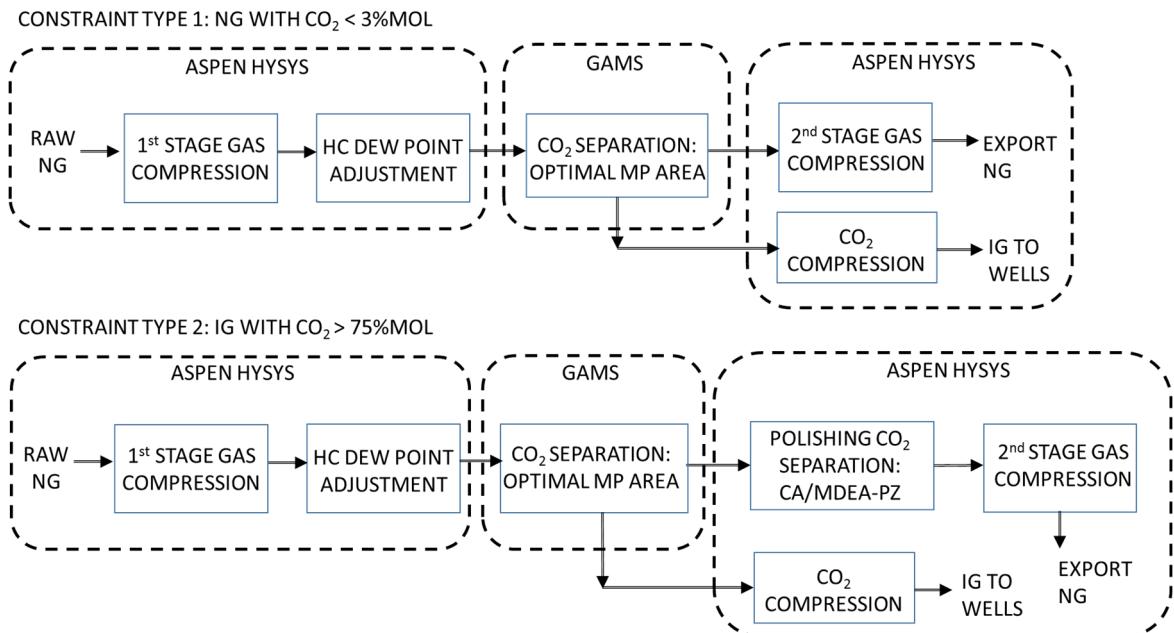


Figura 4.7. Etapas de Resolução do Problema.

Sendo assim, a análise contou com a resolução de 18 casos de otimização NLP, considerando que o estudo combinou 3 cargas de RNG com 3 configurações MP, sujeitas a duas restrições.

4.6.1 Premissas

As permeações do etano e dos hidrocarbonetos mais pesados foram consideradas insignificantes. Supôs-se também como desprezível a permeação do N₂, devido a sua baixa fugacidade. Com isso, considerou-se que apenas o CH₄ e o CO₂ são capazes de atravessar as membranas, sendo suas recuperações nos permeados calculadas pelo modelo desenvolvido por De Medeiros e Araújo (2014). Premissas adicionais estão presentes na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Premissas adotadas nos equipamentos da MP.

Equipamento	Premissas
Aquecedor	$\Delta P_T = \Delta P_S = 0,5 \text{ bar}$ <i>Approach</i> térmico de temperatura = 10°C Utilidade Quente PHW $T_{IN}/T_{OUT} = 190^\circ\text{C} / 58^\circ\text{C}$
1º Estágio MP	Temperatura de alimentação = 48°C Temperatura do Retentado 1 = 35°C Temperatura do Permeado 1 = 35°C Pressão de Alimentação = 52 bar Pressão do Retentado 1 = 51 bar Pressão do Permeado 1 = 4 bar
2º Estágio MP	Temperatura de alimentação = 48°C Temperatura do Retentado 2 = 35°C Temperatura do Permeado 2 = 35°C Pressão de Alimentação = 50,5 bar Pressão do Retentado 2 = 49,5 bar Pressão do Permeado 2 = 4 bar
3º Estágio MP	Temperatura de alimentação = 48°C Temperatura do Retentado 3 = 35°C Temperatura do Permeado 3 = 35°C Pressão de Alimentação = 49 bar Pressão do Retentado 3 = 48 bar Pressão do Permeado 3 = 4 bar

T_{IN} = temperatura de entrada, T_{OUT} = temperatura de saída, ΔP_T = queda de pressão nos tubos;

ΔP_S = queda de pressão no casco.

4.6.2 Função Objetivo

O objetivo da otimização é a minimização da área total dos módulos MP (soma das áreas dos estágios MP) de cada configuração estudada. O modelo SR de De Medeiros e Araújo (2014) introduz o fator F_{3i} (área de permeação por unidade de carga para um dado estágio i , $\text{m}^2/(\text{Nm}^3/\text{h})$), que multiplicado pela vazão da carga do estágio, obtém-se a área MP desse

estágio. A Equação (4.15) mostra a função objetivo f , descrevendo a área total como uma função do fator F_{3i} (variável de decisão) e da vazão molar da corrente de alimentação de cada estágio (F_{FEEDi} , (Nm^3/h)).

$$f = \sum_{i=1}^n (F_3)_i (F_{FEED})_i \quad (4.15)$$

4.7 SIMULAÇÕES DE PROCESSOS

Cada solução da otimização, dependendo da restrição utilizada, está associada a um processo de separação de CO_2 . As soluções relacionadas à Restrição Tipo 1 integram o Processo 1, enquanto as da Restrição Tipo 2, o Processo 2.

A Figura 4.8 mostra dois diagramas de blocos onde as conexões dos *skids* são representadas para cada processo.

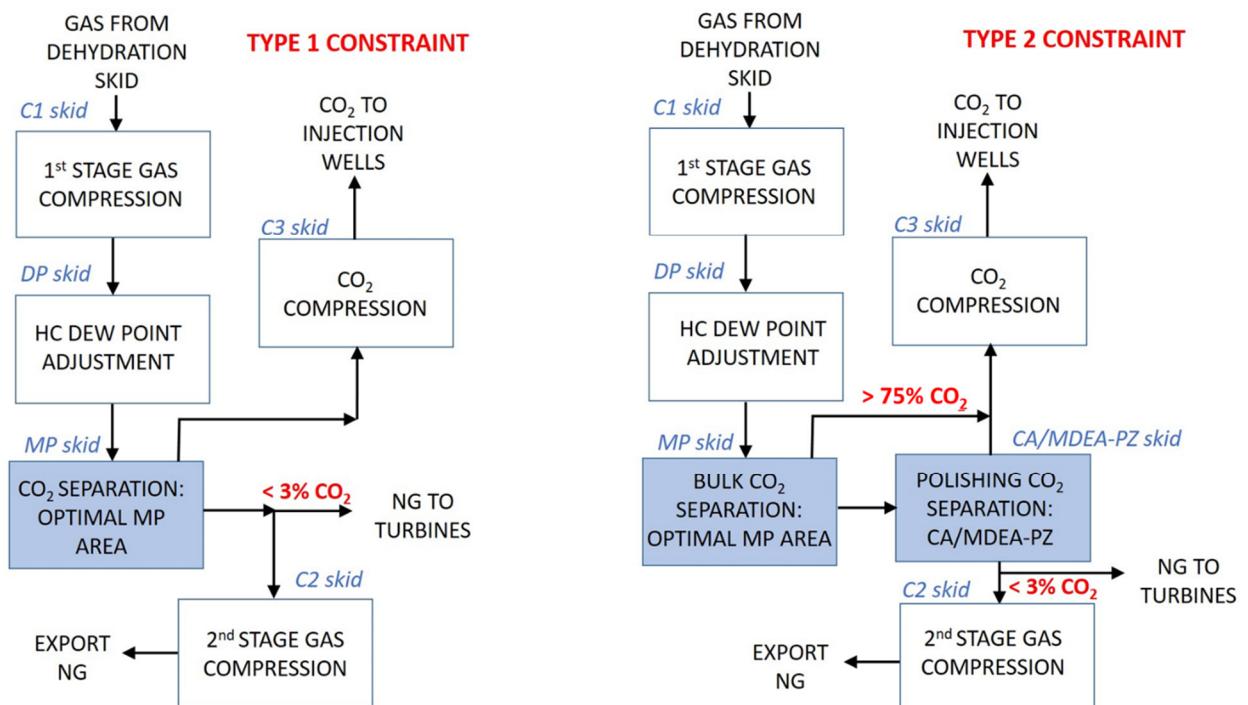


Figura 4.8. Alternativas de processamento *offshore* de NG resultantes das Restrições Tipo 1 (Processo 1) e Tipo 2 (Processo 2).

Nas configurações resultantes da otimização com Restrição Tipo 1, o RNG desidratado alimenta o 1º *skid* de compressão (C1 skid), sofre ajuste de ponto de orvalho de hidrocarboneto (DP skid) e segue para a separação de CO₂ (MP skid - área otimizada no GAMS) que gera o NG especificado para venda (< 3% de CO₂). Esse NG é submetido a um 2º estágio de compressão (C2 skid), produzindo o ENG (*Exported Natural Gas*). A corrente rica em CO₂, com perda de HC não controlada, segue para um trem de compressão (C3 skid) antes da injeção (IG para propósito de EOR).

Já as configurações MP otimizadas sob a Restrição Tipo 2 demandam, quando necessário, um polimento final em uma unidade CA para atingir a especificação de venda do NG (< 3% molar de CO₂). CA é simulada em Aspen-Hysys empregando a EOS-PR e o Pacote de Gases Ácidos. Na etapa CA (CA skid), o NG oriundo da MP alimenta o fundo da absorvedora em contracorrente com o solvente pobre (solução aquosa de MDEA com piperazina). O NG pobre em CO₂ é obtido como produto de topo e o produto de fundo, solvente rico CO₂, é enviado para a regeneradora de baixa pressão, previamente passando por uma válvula de expansão para 4 bar, seguida de aquecimento através de um trocador de integração energética com o solvente pobre quente, proveniente da regeneradora. O solvente pobre resfriado recebe *make-up* de água e tem sua pressão e temperatura ajustadas para entrar na absorvedora de CO₂. O gás adoçado do topo da absorvedora é enviado para compressão antes da exportação, enquanto que o produto rico em CO₂ a baixa pressão do topo da regeneradora se une ao permeado da etapa MP e são enviados para compressão de CO₂, formando o IG. A carga térmica do referedor da regeneradora é fornecida pela utilidade PHW através do Aquecedor de Água de Recuperação Térmica (HRWH – *Heat Recovery Water Heater*), conforme no Capítulo 3. A Tabela 4.6 lista as premissas técnicas adotadas nas simulações dos processos e no dimensionamento dos equipamentos (Apêndice D).

Tabela 4.6. Premissas técnicas utilizadas nas simulações.

Item	Premissas
ENG	$\text{CO}_2 \leq 3\% \text{ mol}$; $P=150\text{bar}$; HCDP: -14°C (evitar plastificação MP).
CO_2 para Injeção	$P=300\text{bar}$.
Trocadores de Calor	ΔP no casco= $0,5$ bar, ΔP nos tubos= $0,5$ bar; ΔT de <i>approach</i> térmico= 10°C ; utilidade fria: água do mar com T de entrada/saída = $25/35^\circ\text{C}$.
Aquecedor	Tabela 4.5.
Estágios de MP	Tabela 4.5.
Compressores	Centrífugos, com razão de compressão máxima= $3,5$; T do <i>intercooler</i> = 35°C .
Absorção Química	Torre de absorção: 30 Estágios teóricos; P da alimentação gasosa= 50 bar; T da alimentação gasosa= 35°C . Solvente pobre (%p/p): 45% de MDEA, 6% de PZ, 47% de H_2O , 2% de CO_2 ; Recirculação de solvente ajustada para 3%mol de CO_2 no ENG. Torre de regeneração: 30 Estágios Teóricos; $P=4$ bar; T do Refervedor = 130°C .

4.8 PARÂMETROS DE DESEMPENHO DOS PROCESSOS

Os parâmetros de desempenho utilizados para comparar os processos foram: custo (*LCC*), perdas de HC e *footprint*.

4.8.1 LCC

O *LCC* associado a uma configuração de processo qualquer (LCC_i) é obtido pela Equação (3.11), previamente definida no Capítulo 3.

Para o cálculo do *CAPEX* de cada processo, é necessário o dimensionamento de seus respectivos equipamentos, obtido pelos balanços de massa e energia de cada simulação. O *CAPEX* é estimado de acordo com Turton et al (2012), cujo método foi desenvolvido baseado em custos de planta *onshore*. Entretanto, devido à intensificação de custos associados a FPSOs UDW, o $CAPEX_{offshore}$ é calculado com multiplicação por um fator de 2 em relação ao $CAPEX_{onshore}$ (Equação (3.4)).

No contexto de FPSO, os custos operacionais (*OPEX*) estão basicamente relacionados à quantidade de NG especificado (3% de CO₂) que é queimado para geração de energia, suprindo a demanda do processo. As premissas econômicas são apresentadas na Tabela 4.7 e os valores de *CAPEX* e *OPEX* de cada processo estão presentes no Apêndice E.

Tabela 4.7. Premissas econômicas adotadas.

Item	Premissas
Preço NG	\$6/Milhão de BTU ou \$0,25892/kg ^(a)
CEPCI	556,8 (ano de 2015) ^(b)
<i>CAPEX_{Offshore}/CAPEX_{Onshore}</i>	2 ^(c)
Preço MDEA	\$1900/t ^(d)
Preço PZ	\$5650/t ^(d)
Preço MP	\$50/m ² ; Reposição de membrana: \$12,5/(m ² .ano) ^(e)
Disponibilidade da planta	350 dias por ano de operação
Tempo de vida de projeto	20 anos

^(a) Preço de gás natural Henry Hub, Fevereiro de 2014,

www.eia.gov.br/dnav/ng/hist/rngwhdm.htm.

^(b) *CAPEX* calculado é corrigido no tempo com CEPCI, de acordo com o procedimento adotado por Turton et al. (2012), disponível em <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-march-2016/?printmode=1>.

^(c) *CAPEX* estimado de acordo com o procedimento descrito em Turton et al. (2009) é baseado em instalações *onshore* e foram transformadas para *offshore* usando esse fator.

^(d) Preços de MDEA e PZ obtidos de <http://www.molbase.com/>.

^(e) Já que o tempo de vida da membrana teve como premissa 4 anos, um custo de reposição de \$12.5/m²/ano foi considerado. Os valores foram obtidos de Peters et al (2011).

4.8.2 Perdas de HC

A perda de HC de cada processo foi calculada considerando a fração da capacidade energética (kJ) da carga (RNG) que foi perdida na injeção (IG). Essa capacidade energética foi obtida através do LHV das correntes envolvidas.

4.8.3 Footprint

Para avaliar o impacto das configurações de processo na área *topside* do FPSO, os *footprints* dos principais equipamentos envolvendo o processamento de gás foram estimados. As correlações empíricas associadas aos *skids* de compressão, MP e CA foram descritas, respectivamente, nas Equações (3.6), (3.7) e (3.8).

4.9 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados obtidos na otimização dos trens MP sujeita às Restrições dos Tipos 1 e 2, na análise econômica (*LCC*) e no cálculo das perdas de HC e dos *footprints*.

4.9.1 Otimização em GAMS

As Figura 4.9a e 4.9c mapeiam os resultados da otimização sob a Restrição Tipo 1, enquanto que os resultados sob a Restrição Tipo 2 são mostrados nas Figura 4.9b e 4.9d.

Deve-se destacar que ao longo desta seção, quando a otimização das configurações MP for sujeita à Restrição Tipo 1 (< 3% de CO₂ no NG), a %CO₂ no IG é uma variável livre (implicando em perdas de HC), enquanto que para a Restrição Tipo 2 (> 75% de CO₂ no IG), a %CO₂ no NG é a variável livre (necessitando de uma unidade CA à jusante para especificar o NG de venda). Assim, os projetos resultantes das otimizações sujeitas às Restrições Tipo 1 e 2 (Figura 4.8) serão daqui em diante referidos como “Processo 1” e “Processo 2”, respectivamente.

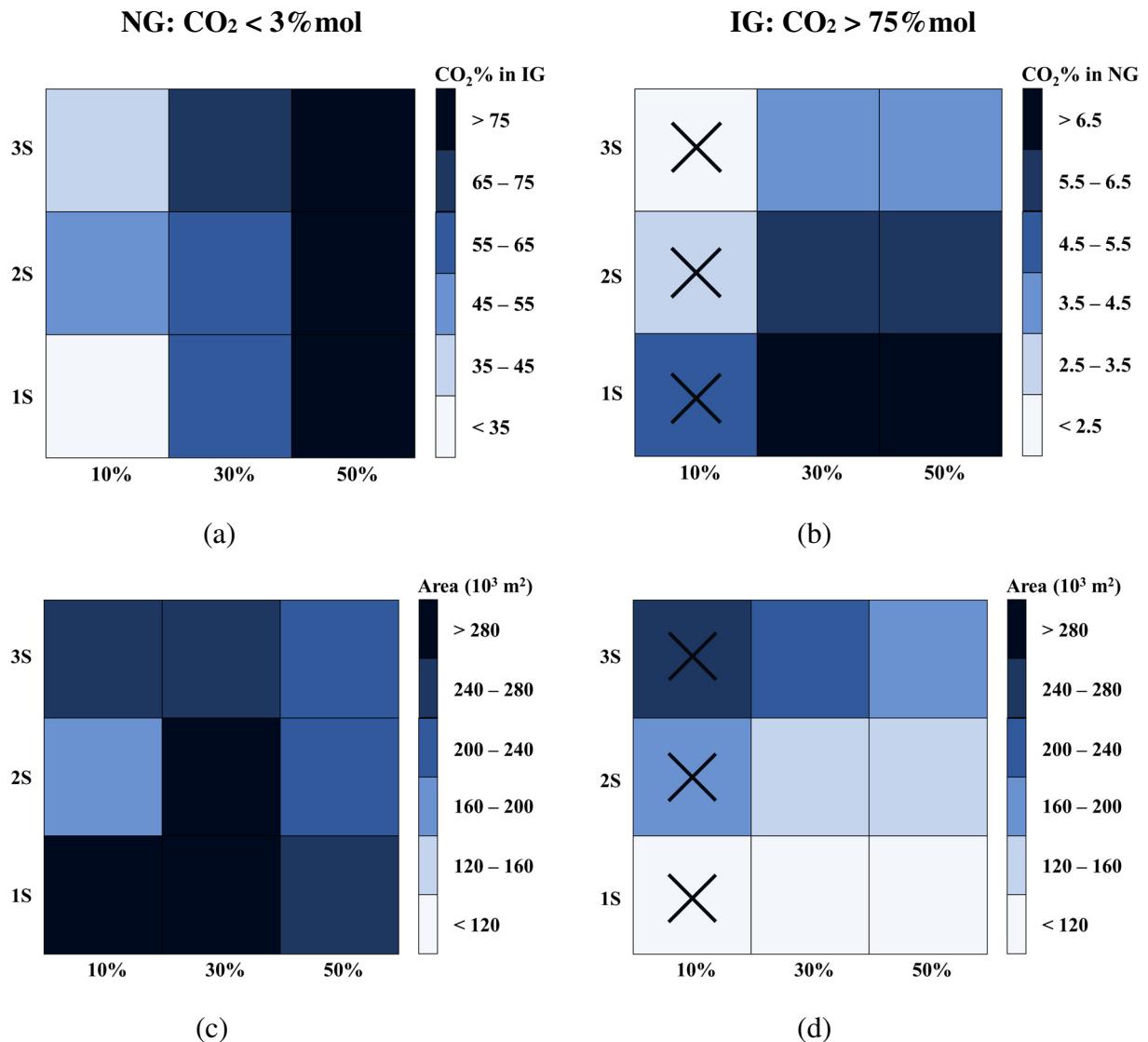


Figura 4.9. %CO₂ e área MP (10³ m²): (a) %CO₂ no IG – Restrição Tipo 1 ativa; (b) %CO₂ no NG – Restrição Tipo 2 ativa; (c) Área MP – Restrição Tipo 1 ativa; (d) Área MP – Restrição Tipo 2 ativa. (X = Restrição Tipo 2 não cumprida).

De acordo com a Figura 4.9a (Processo 1), o aumento do número de estágios aumenta a %CO₂ no IG, sugerindo a redução das perdas de HC. Entretanto, para o caso de 10% de CO₂ no RNG, esse comportamento não é observado na transição de dois para três estágios. Isso se deve ao fato de dois estágios já serem suficientes para especificar o NG e a imposição de mais um estágio ($F3_i > 0,4 \text{ m}^2/(\text{Nm}^3/\text{h})$) aumenta as perdas de HC e, consequentemente, reduz a %CO₂ no IG.

Para projetos com Restrição Tipo 2 (Figura 4.9b), todos os processos (Processo 2) requerem uma etapa de polimento de CA, exceto para RNG com 10% de CO₂ nas configurações 2S e 3S, já que o *Skid* MP é suficiente para especificar o NG (< 3% de CO₂).

A Figura 4.9a também mostra que para maior teor de CO₂ no RNG (50% mol), todas as configurações MP geram % de CO₂ no IG superior a 75% (indiretamente cumprindo a Restrição Tipo 2, mesmo sem essa ter sido imposta). Quando o Processo 1 opera com baixa %CO₂ no RNG, a pureza de CO₂ do IG diminui, mas indica que as perdas de HC podem ser reduzidas com a desvantagem de aumentar a complexidade da configuração (de 1S para 2S), reduzindo, simultaneamente, a área total MP (Figura 4.9c).

Para o Processo 2 (Figura 4.9d), observa-se que, enquanto a área MP aumenta pela mudança da configuração 1S para 3S, a carga de CO₂ para a unidade de CA é reduzida por um fator de 3 (Figura 4.9b), impactando no custo e *footprint* da etapa de polimento à jusante. Esse aprimoramento de área é significativo (um fator de 2,3 aproximadamente). Por outro lado, a penalidade de área derivada do relaxamento da Restrição Tipo 2 e imposição da Restrição Tipo 1 é ainda mais elevada: para a configuração 1S, por exemplo, observa-se o fator de 5, para 10 e 30% de CO₂ no RNG, e fator de 3 para 50% de CO₂ na carga.

Embora o Processo 1 possua a vantagem da modularidade, seus projetos resultantes (em todas as composições de NG bruto e configurações MP avaliadas) mostram áreas MP consideravelmente superiores às obtidas para o Processo 2 (Figura 4.9d). Os menores valores de área MP do Processo 1 (3S) são superiores aos menores valores de área MP do Processo 2 (1S), entretanto, o Processo 2 exige a presença do *Skid* CA (com exceção do caso de 10% de CO₂ no RNG).

Esta análise indica os projetos MP sob Restrição Tipo 1 e configuração 3S, bem como sob Restrição Tipo 2 para configuração 1S como candidatos a melhores desempenhos econômicos. Sendo assim, necessita-se investigar, através de outros parâmetros, qual penalidade tem maior impacto: o aumento de área MP ou a presença do *Skid* CA.

A presença do “X” para a carga com 10% de CO₂, em todas as configurações, indica que a Restrição Tipo 2 (%CO₂ no IG > 75%) não foi atendida.

As composições das correntes resultantes do *Skid MP* estão presentes no Apêndice C e os valores das áreas MP, no Apêndice D.

4.9.2 Parâmetros de Desempenho dos Processos

Esta seção apresenta os resultados dos parâmetros de desempenho (*LCC*, perdas de HC e *footprint*) para os processos oriundos das otimizações, para as 9 combinações envolvendo as configurações MP (1S, 2S e 3S) e os teores de CO₂ no NG bruto (10%, 30% e 50%), totalizando 18 otimizações e cálculos associados. Devido ao grande volume de dados, os resultados são apresentados em mapas, com valores numéricos fornecidos no Apêndice F.

4.9.2.1 LCC

As Figura 4.10a e 4.10b são mapas de *LCC*, em US\$ por GJ associado ao ENG, relativos aos Processos 1 e 2, respectivamente. Vale lembrar que para 10% de CO₂ no NG bruto, o *Skid MP* nas configurações (2S) e (3S), já especifica o ENG (%CO₂ ≤ 3%), o que exclui a necessidade da etapa de polimento CA.

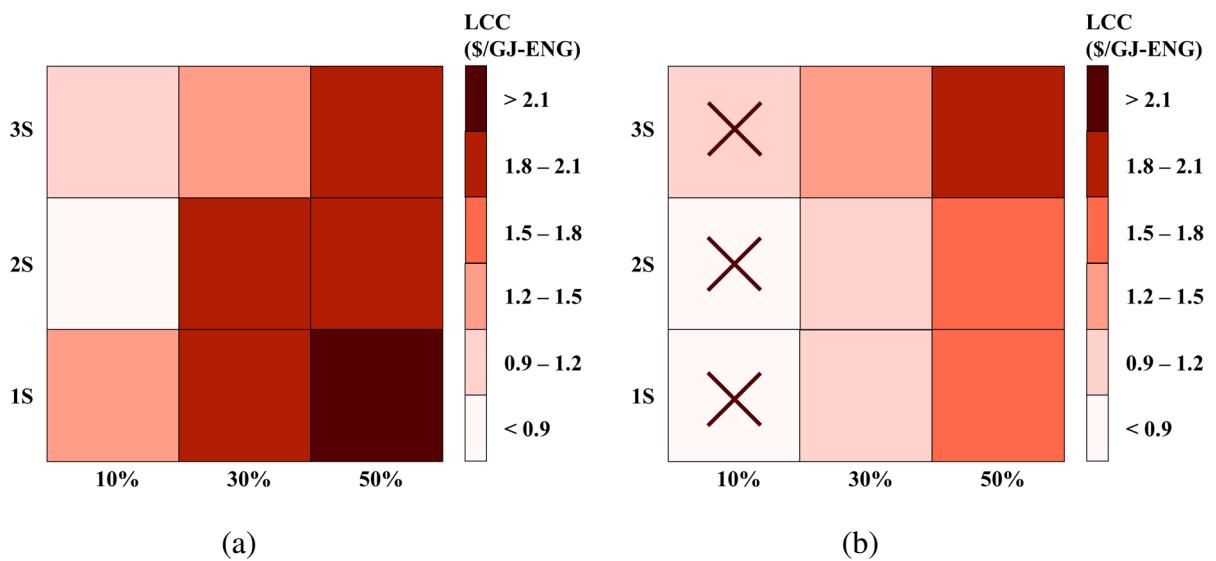


Figura 4.10. *LCC* (US\$/GJ-ENG) das configurações de processamento de NG: (a) *LCC* (US\$/GJ-ENG) relativo ao Processo 1, (b) *LCC* (US\$/GJ-ENG) para o Processo 2.
(X = Restrição Tipo 2 não cumprida).

De uma maneira geral, para todas as combinações carga + configuração, o Processo 2 está associado a menores valores de *LCC*, sendo próximos, porém, ao comparar esse processo na configuração (1S) com o Processo 1 na configuração (3S).

Nota-se que o aumento do número de estágios reduz os valores de *LCC* para todas as alimentações de NG no Processo 1 (Figura 4.10a), com exceção de 10% de CO₂ no RNG, que tem esse valor aumentado ao elevar a complexidade de (2S) para (3S). Esse comportamento inesperado se deve ao fato do NG já estar especificado com (2S) e a imposição do 3º Estágio ($F3_i > 0,4 \text{ m}^2/(\text{Nm}^3/\text{h})$) aumenta os custos. Por outro lado, o aumento do número de estágios no Processo 2 implica em maiores custos. Com isso, aumentar a área MP para gerar cargas do *Skid CA* mais pobres em CO₂, não é uma opção economicamente indicada.

Quanto à influência da %CO₂ no NG bruto no valor do *LCC*, observa-se que, em ambos os processos, maiores porcentagens de CO₂ na carga geram *LCCs* mais elevados.

Vale destacar que ao avaliar as Figura 4.9c e Figura 4.9d, esperava-se que maiores áreas MP estivessem associadas a maiores custos. Entretanto, a Figura 4.10a mostra valores de *LCC* para 50% superiores aos de 30%, contrariando as expectativas baseadas exclusivamente em área, já que para 30% as áreas MP são maiores que em 50%, no Processo 1. Comportamento semelhante ocorreu para o Processo 2 (Figura 4.10b), onde eram esperados maiores custos associados à condição de 10% de CO₂ no RNG e não à 50%. Sendo assim, os módulos MP não podem ser avaliados separadamente de seu sistema de processamento, já que os custos de compressores dominam o *CAPEX* e o *OPEX* (Apêndice E).

Por fim, essa análise apontou que, para todas as combinações, o Processo 2 se mostrou mais vantajoso que o Processo 1, sendo a configuração (1S) a de menor custo associado. Evidenciando assim, a viabilidade econômica do *Skid CA* processar cargas com teores crescentes em CO₂ (5-12% mol).

Mais uma vez, a presença do “X” para a carga com 10% de CO₂, em todas as configurações, indica que a Restrição Tipo 2 (%CO₂ no IG > 75%) não foi atendida. As composições das correntes resultantes do *Skid MP* estão presentes no Apêndice C.

4.9.2.2 Perdas de HC

A Figura 4.11a mostra os resultados em mapa para as perdas de HC no Processo 1, sendo possível observar que essas perdas são reduzidas com o aumento do número de estágios MP e são sensíveis à %CO₂ no NG bruto. Entretanto, para o caso de 10% de CO₂ no RNG, esse comportamento não é observado na transição de dois para três estágios. Isso se deve ao fato de dois estágios já serem suficientes para especificar o NG e a imposição de mais um estágio ($F3_i > 0,4 \text{ m}^2/(\text{Nm}^3/\text{h})$) aumenta as perdas de HC. Nota-se maiores Perdas de HC para 30% de CO₂ no RNG.

Baseado na Figura 4.9a, a %CO₂ no IG cresce com o aumento do teor de CO₂ no RNG e, portanto, esperava-se que as Perdas de HC diminuíssem. Entretanto, a Figura 4.11a indica a seguinte ordem de Perdas de HC em função do teor de CO₂ no RNG: 30% > 50% > 10%, mostrando que o aumento de CO₂ no IG não está diretamente relacionado a menores Perdas de HC.

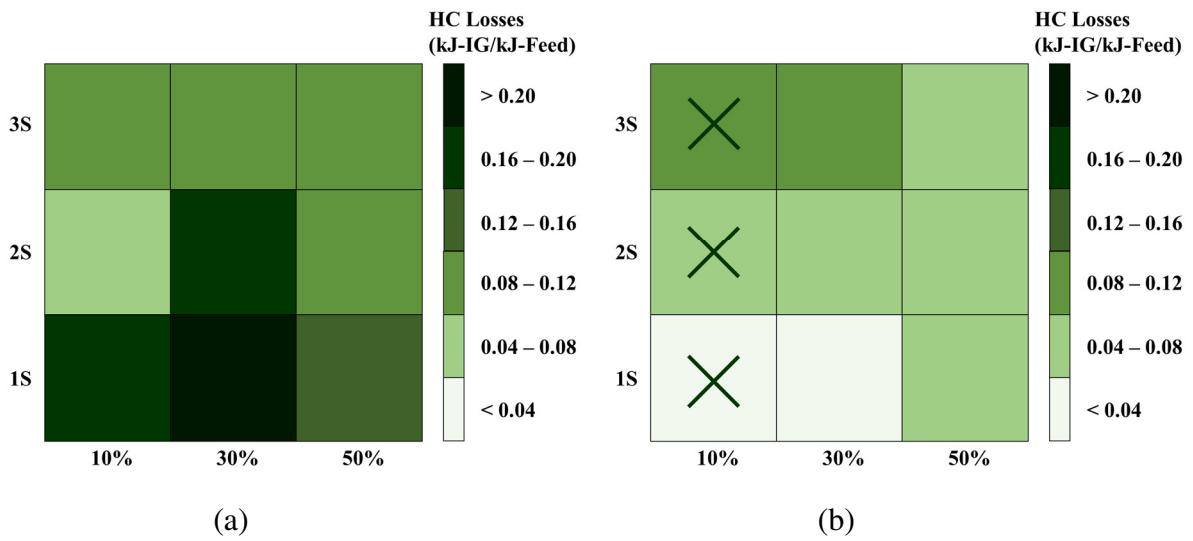


Figura 4.11. Perdas de HC (kJ-IG/kJ-NG bruto) das configurações de processamento de NG:
(a) Perdas de HC (kJ-IG/kJ- NG bruto) para o Processo 1 (b) Perdas de HC (kJ-IG/kJ- NG bruto) para o Processo 2. (X = Restrição Tipo 2 não cumprida).

Em relação ao Processo 2 (Figura 4.11b), observa-se que as Perdas de HC crescem com o aumento do número de estágios, bem como, porém de forma mais sutil, com a elevação do teor de CO₂ na carga.

As maiores Perdas de HC do Processo 2 ocorrem para a configuração (3S), esses valores, porém, são inferiores aos menores valores de perdas associadas ao Processo 1, sendo mais um indício da superioridade do Processo 2 frente ao 1.

4.9.2.3 Footprint

As Figura 4.12a a 4.12h apresentam os resultados de *footprint* (m²) para os Processos 1 e 2: *skids* de compressores (Figura 4.12a e Figura 4.12b), *skids* MP (Figura 4.12c e Figura 4.12d), *skids* CA (Figura 4.12e e Figura 4.12f) e *footprint* total (Figura 4.12g e Figura 4.12h), empregando as correlações apresentadas nas Equações 3.6 a 3.8.

O cálculo de *footprint* total associado ao projeto sob Restrição Tipo 1 (Processo 1) inclui os *skids* de compressores e MP, enquanto que para o Processo 2, a contribuição do *skid* CA é inserida nesse cálculo, quando a unidade de polimento se faz necessária.

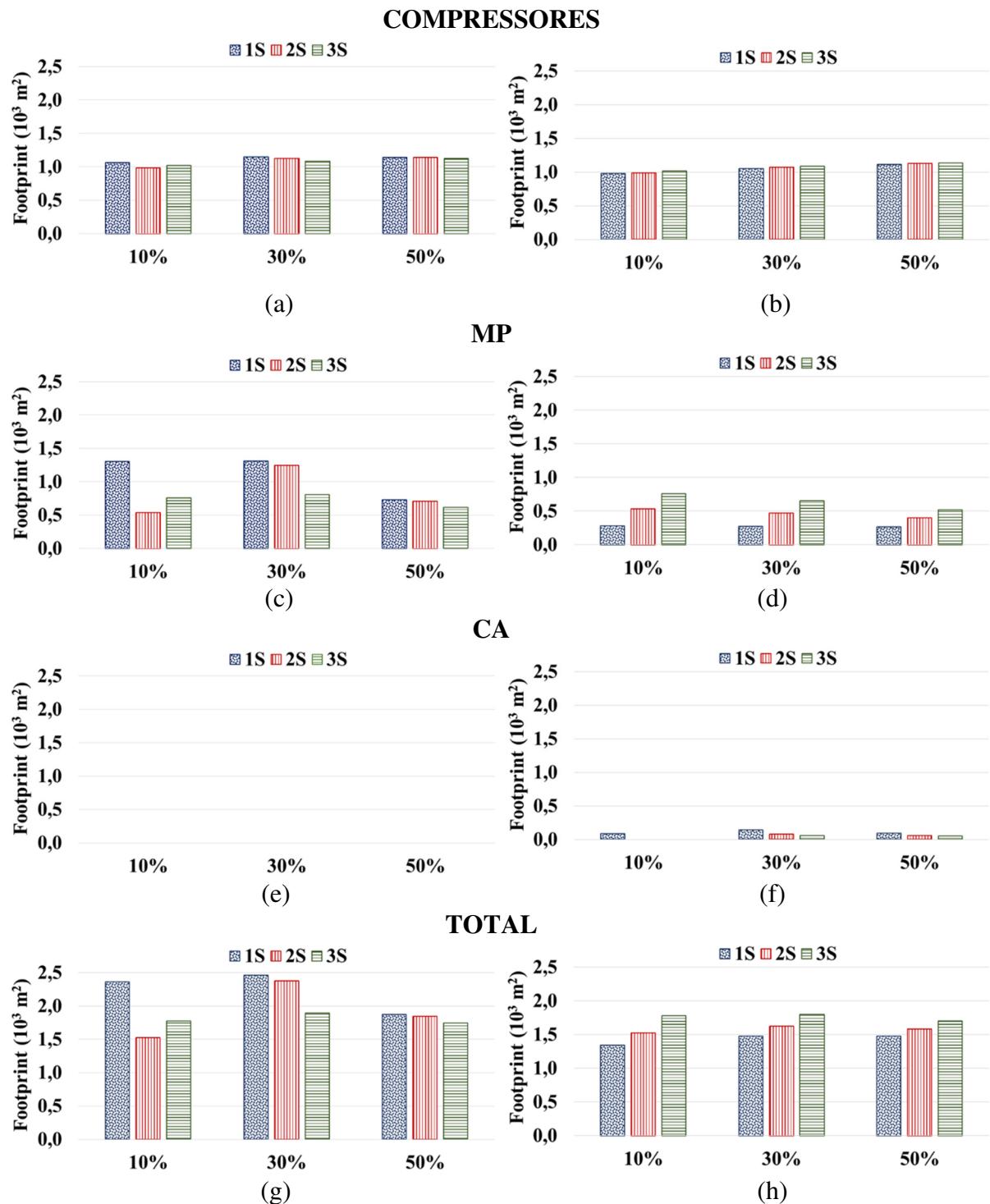


Figura 4.12. *Footprint* do Processo (m^2): (a) *Footprint* dos skids de compressor (m^2) para o Processo 1; (b) *Footprint* dos skids de compressor (m^2) para 2; (c) *Footprint* do skid MP (m^2) para o Processo 1; (d) *Footprint* do skid MP (m^2) para 2; (e) *Footprint* do skid CA (m^2) para o Processo 1 (inexistente); (f) *Footprint* do skid CA (m^2) para 2; (g) *Footprint* total (m^2) para o Processo 1; (h) *Footprint* total (m^2) para 2.

A Figura 4.12a (Processo 1) mostra os *Skids* de compressor praticamente insensíveis às variações de %CO₂ na carga e aos tipos de configurações. Com isso, os perfis dos *footprints* total e MP foram semelhantes, já que, nesse caso, não há a presença do *Skid* CA. Como o *footprint* do *Skid* MP é diretamente proporcional à área MP (Equação 3.7), a previsão do comportamento do *footprint* do Processo 1 sugerida pela Figura 4.9c (ao mapear áreas MP) foi, de fato, correta. A Figura 4.12g ilustra que, no Processo 1, os *footprints* são maiores para 30% de CO₂ no RNG e que há redução de *footprint* com o aumento de número de estágios MP.

Em relação aos projetos com a Restrição Tipo 2 (Processo 2), baseado nas áreas MP apresentadas na Figura 4.9d, esperava-se que os *footprints* totais aumentassem na seguinte ordem de teor de CO₂ no RNG: 50% < 30% < 10%. Entretanto, ao considerar os *Skids* de compressores e CA (Figura 4.12b e Figura 4.12f), ocorre um padrão diferente: 10% < 50% < 30%, apontando a condição de 30% de CO₂ no RNG como caso dimensionante. O aumento do número de estágios MP eleva o valor de *footprint* final (Figura 4.12h). Deve-se destacar que a Figura 4.12f não apresenta *footprint* CA para o caso de (2S) e (3S) processando RNG com 10% de CO₂, já que o *Skid* MP conseguiu atingir a especificação do ENG (<3% de CO₂), mesmo com a Restrição Tipo 1 relaxada.

4.10 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

Este capítulo investigou o projeto de Processos com MP para remoção de CO₂ de NG bruto com 10%, 30% e 50% de CO₂, no contexto de E&P UDW com CO₂-EOR. Diferentemente da abordagem comum, o estudo combina a variação da composição da carga com configurações MP (1S, 2S e 3S). Além disso, a pesquisa compara a síntese de processos sob duas estruturas de otimização de projeto: Restrição Tipo 1 (Processo 1, *Skid* MP cumprindo a especificação de venda do NG, ignorando as perdas de HC) e Restrição Tipo 2 (assumindo um teor mínimo no IG, reduzindo as perdas de HC), que tem disponível uma unidade CA posterior à MP para alcançar a especificação de venda do NG (Processo 2).

O Processo 1 é fortemente influenciado pelo número de estágios, já que o aumento da complexidade MP resulta em aprimoramentos significantes: redução de área MP, custo, perdas de HC e *footprint*, sendo a configuração (3S) a sugerida, já que permite a adaptação da área operacional ao longo do tempo de vida do projeto.

Resultados opostos são obtidos para o Processo 2, onde o aumento do número de estágios, gera valores de área MP, custo, perdas de HC e *footprint*, mais elevados. Com isso apontando a configuração (1S) como a de melhor desempenho técnico e econômico.

Uma análise global permite concluir que, para todos os parâmetros avaliados e sob as premissas adotadas, o Processo 2 na configuração MP (1S) obteve resultados superiores aos do Processo 1 na configuração (3S).

O projeto sob a Restrição Tipo 2 impõe a penalidade de uma unidade CA, mas sua contribuição no *footprint* global é pequena e o envio de CO₂ para CA reduz consideravelmente a área MP. Considerando a limitação da área *topside* de FPSOs, o projeto ótimo sujeito à Restrição Tipo 2 é altamente indicado.

Definido o Processo, bem como a configuração MP, se faz necessário determinar a condição de dimensionamento (%CO₂ no RNG). Os maiores valores obtidos para os *footprints* associados aos *Skids* MP e CA indicam as condições de projeto para cada *skid*. Logo, para aplicações em FPSO, este estudo recomenda uma remoção grosseira de CO₂ com configuração MP 1S, dimensionada sob Restrição Tipo 2 para o período inicial do tempo de vida de operação (menor concentração de CO₂ no RNG), e polimento a jusante com CA para captura de CO₂ adicional, dimensionada para o cenário de teor intermediário de CO₂. O dimensionamento resultante possui o potencial de diminuir *LCC*, perdas de HC e *footprint*, bem como aumentar a flexibilidade.

5 INFLUÊNCIA SIMULTÂNEA DA VAZÃO E TEOR DE CO₂ DA CORRENTE DE PRODUÇÃO NO PROJETO DE FPSOs

No capítulo anterior, concluiu-se que no contexto de E&P UDW, o Processo 2, oriundo da otimização de trens MP (minimização de área) sujeita à Restrição Tipo 2 (%CO₂ na corrente IG > 75%) e configuração (1S) são mais vantajosos que todas as alternativas do Processo 1, uma vez que possuem menores áreas MP (menor *footprint* total), bem como menores valores de LCC e de perdas de HC.

O estudo realizado previamente visava avaliar, dentre outras questões, o impacto do aumento da %CO₂ na corrente de alimentação do processo (*Raw Natural Gas – RNG*) no projeto do FPSO. Vale ressaltar que, como premissa de projeto, a vazão dessa corrente foi mantida constante (6 MMsm³/d) ao longo dos 20 anos de funcionamento da FPSO, entretanto essa vazão de produção varia com o tempo. O objetivo deste capítulo é avaliar a influência da variação da vazão da corrente RNG no projeto do FPSO, bem como avaliar o desempenho do Processo 2 (1S) frente a cinco cargas distintas em termos de vazão, bem como em %CO₂.

5.1 PERFIL DE PRODUÇÃO DE GÁS DE FPSO

Arps (1945) apresenta expressões empíricas de declínio que ainda são amplamente utilizadas na previsão do perfil de produção de campos de petróleo e gás. São três os perfis de declínio e todos dependentes do tempo (t), da taxa inicial (q_I), da taxa nominal inicial (D_I) e do expoente de Arps (b), sendo esse último parâmetro, o responsável pela classificação dos perfis: exponencial ($b = 0$), hiperbólico ($0 < b < 1$) e harmônico ($b = 1$). As Equações (5.1), (5.2) e (5.3), apresentam, respectivamente, as expressões das taxas para cada um desses perfis.

$$q(t) = q_I * \exp(-D_I * t) \quad (5.1)$$

$$q(t) = \frac{q_I}{(1 + b * D_I * t)^{\left(\frac{1}{b}\right)}} \quad (5.2)$$

$$q(t) = \frac{q_I}{(1 + D_I * t)} \quad (5.3)$$

As curvas de decaimento normalmente são construídas para prever a produção de óleo. Entretanto, se a GOR (*Gas to Oil Ratio*) for considerada constante ao longo da vida útil do reservatório, espera-se que a produção de gás apresente um perfil proporcional ao do óleo.

O reservatório utilizado como foco de estudo é similar ao campo de Libra, no qual 9 FPSOs estão conectados, de acordo com (Gaffney, Cline & Associates, 2010). O modelo de FPSO considerado foi o *Standard*, cuja a capacidade máxima de produção de gás é de 6 MMsm³/d (Andrade et al., 2015).

Para a construção da curva de produção de gás de cada FPSO, considerou-se que a produção máxima foi atingida abruptamente ao final do primeiro ano, se mantendo constante (platô) por cinco anos e decaindo de forma hiperbólica ($0 < b < 1$) a partir do sexto ano.

A Tabela 5.1 apresenta as premissas utilizadas na construção do perfil de produção de gás de uma plataforma FPSO, ilustrado pela Figura 5.1. Os valores numéricos das vazões que geraram a curva estão presentes no Apêndice G.

Tabela 5.1. Premissas adotadas na construção da curva de produção

Parâmetro	Valor
b	0,5
D_I (a ⁻¹)	0,17
Produção máxima (MMsm ³ /d)	6
Duração do platô (anos)	5
Vida útil do projeto (anos)	20

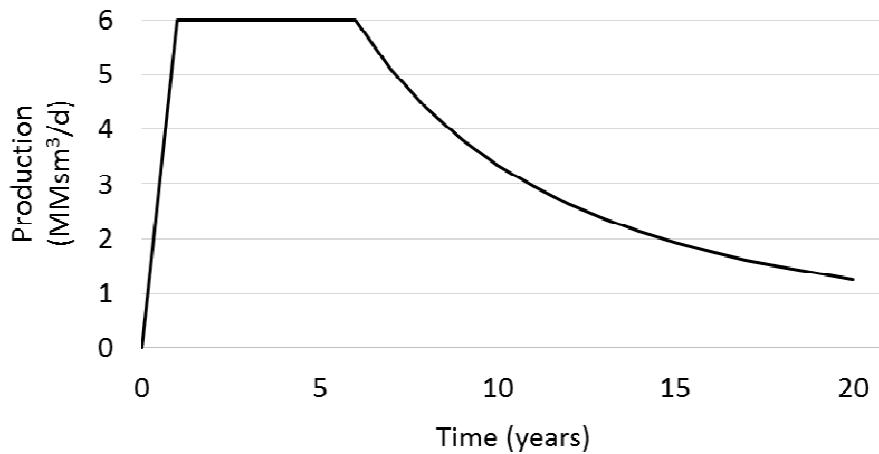


Figura 5.1. Curva de Produção de Gás de um FPSO

5.2 PERFIL DE % DE CO₂ NO RESERVATÓRIO

A reinjeção contínua de CO₂ contribui para o aumento gradativo da %CO₂ no gás associado ao petróleo produzido. Com isso, o objetivo desse item é construir uma curva que represente o crescimento do teor de CO₂ em um reservatório no qual seja utilizada a prática da reinjeção ao logo de sua vida útil. Para tal finalidade, basicamente, foram realizados balanços de massa global e por componente (CO₂) focando apenas na fase gasosa. A Figura 5.2 ilustra um desenho esquemático que apresenta as três correntes utilizadas nos balanços: a de NG bruto (RNG) que é processado nos FPSOs, gerando as correntes de NG a ser exportado (ENG) e a rica em CO₂ que segue para a injeção (IG). Nota-se que vazão de RNG pode ser lida através da Figura 5.1.

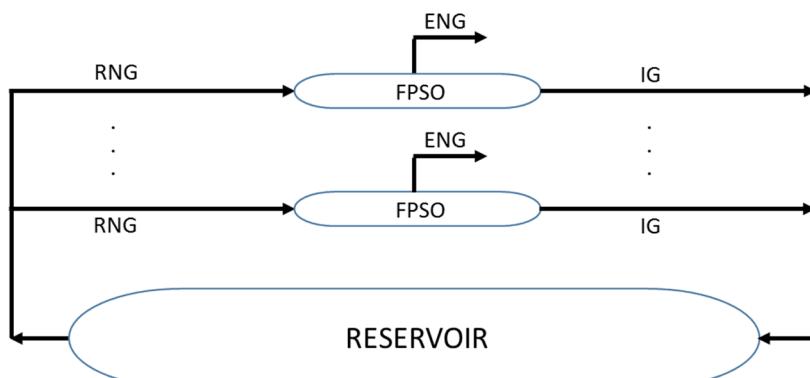


Figura 5.2: Desenho das correntes – EOR

A análise do perfil de crescimento da % de CO₂ teve como base reservatório similar ao de Libra e foi abordada de duas formas. Algumas premissas foram adotadas em ambas as abordagens: a pressão e a GOR do reservatório, bem como as frações molares de CO₂ nas correntes ENG e IG se mantiveram constantes. Além disso, a corrente RNG foi considerada isenta de água e componentes de enxofre e a vazão da corrente de condensado gerado pela etapa de JT, desprezível frente às vazões das correntes ENG e IG. A Tabela 5.2 mostra os parâmetros e seus respectivos valores adotados nas abordagens.

Tabela 5.2. Premissas utilizadas nas abordagens

Parâmetro	Valor
Hold-up (BBbl)	3,65 ^(a)
GOR (sm ³ /m ³)	500 ^(b)
Número de FPSOs	9
$x_{CO_2}^0$	0,44 ^(c)
$x_{CO_2}^{IG}$	0,9
$x_{CO_2}^{ENG}$	0,03
\bar{F} (MMsm ³ /d)	3,6
\bar{I} (MMsm ³ /d)	2,1
Dias / ano	350
Total de anos	20

Fontes: ^(a) Gaffney, Cline & Associates (2010).

^(b) Pinto et al. (2014).

^(c) Arinelli et al. (2015).

5.2.1 Abordagem 1

O reservatório foi considerado um tanque de mistura perfeita, de forma que a %CO₂ no reservatório em um ano qualquer corresponde à %CO₂ no NG produzido neste mesmo ano. A Abordagem 1 supõe que as variáveis envolvidas nos balanços sejam constantes ao longo de 1 ano, e que o cálculo da vazão molar de produção média para um ano qualquer seja obtido através da média aritmética entre a vazão molar de produção do ano e a do ano anterior. As Equações (5.4) e (5.5) representam os balanços referentes ao reservatório, enquanto que as Equações (5.6) e (5.7), os para cada FPSO. As Equações (5.4) e (5.6) correspondem aos balanços globais e as Equações (5.5) e (5.7), aos balanços por componente (CO₂).

$$H_{i+1} = H_i - F_i \cdot d \cdot n + I_i \cdot d \cdot n \quad (5.4)$$

$$x_{i+1} \cdot H_{i+1} = x_i \cdot H_i - x_i \cdot F_i \cdot d \cdot n + x_{CO_2}^{IG} \cdot I_i \cdot d \cdot n \quad (5.5)$$

$$F_i = E_i + I_i \quad (5.6)$$

$$x_i \cdot F_i = x_{CO_2}^{ENG} \cdot E_i + x_{CO_2}^{IG} \cdot I_i \quad (5.7)$$

onde:

H_i : hold-up anual de gás do reservatório (MMsm³);

F_i : vazão molar média anual da corrente de alimentação (RNG) de cada FPSO (MMsm³/d);

I_i : vazão molar média anual da corrente de injeção (IG) de cada FPSO (MMsm³/d);

E_i : vazão molar média anual da corrente de exportação (ENG) de cada FPSO (MMsm³/d);

x_i : fração molar anual de CO₂ no reservatório;

$x_{CO_2}^{IG}$: fração molar de CO₂ na corrente de injeção (IG);

$x_{CO_2}^{ENG}$: fração molar de CO₂ na corrente de exportação (ENG);

d : número de dias por ano de funcionamento do FPSO (d);

n : número de FPSOs conectados ao reservatório.

5.2.2 Abordagem 2

A Abordagem 2 considerou as vazões das correntes RNG e IG constantes ao longo do tempo. Os valores dessas vazões foram obtidos, respectivamente, através da média aritmética das vazões RNG e IG obtidas na abordagem 1. Esta abordagem se baseia na resolução do Sistema de Equações Diferenciais apresentados nas Equações (5.8) e (5.9) que representam, nessa ordem, os balanços global e por componente (CO_2) relativo ao reservatório.

$$\frac{dH}{dt} = -\bar{F} \cdot n + \bar{I} \cdot n \quad (5.8)$$

$$\frac{d(x_{\text{CO}_2} \cdot H)}{dt} = -x_{\text{CO}_2} \cdot \bar{F} \cdot n + x_{\text{CO}_2}^{\text{IG}} \cdot \bar{I} \cdot n \quad (5.9)$$

Resolvendo o sistema, obtém-se as Equações (5.10) e (5.11):

$$H(t) = H_0 - (\bar{F} - \bar{I}) \cdot n \cdot t \quad (5.10)$$

$$x_{\text{CO}_2}(t) = x_{\text{CO}_2}^{\text{IG}} - (x_{\text{CO}_2}^{\text{IG}} - x_{\text{CO}_2}^0) \cdot \left(\frac{H(t)}{H_0} \right)^{\frac{\bar{I}}{\bar{F} - \bar{I}}} \quad (5.11)$$

Substituindo-se a Equação (5.10) na (5.11), obtém-se o perfil temporal da fração molar de CO_2 (Equação (5.12)):

$$x_{\text{CO}_2}(t) = x_{\text{CO}_2}^{\text{IG}} - (x_{\text{CO}_2}^{\text{IG}} - x_{\text{CO}_2}^0) \cdot \left(\frac{H_0 - (\bar{F} - \bar{I}) \cdot n \cdot t}{H_0} \right)^{\frac{\bar{I}}{\bar{F} - \bar{I}}} \quad (5.12)$$

onde:

$H(t)$: hold-up de gás do reservatório em função do tempo (MMsm^3);

H_0 : hold-up de gás inicial do reservatório (MMsm^3);

\bar{F} : vazão molar média da corrente de alimentação (RNG) de cada FPSO (MMsm^3/d);

\bar{I} : vazão molar média da corrente de injeção (IG) de cada FPSO (MMsm^3/d);

$x_{\text{CO}_2}(t)$: fração molar de CO_2 no reservatório em função do tempo;

$x_{CO_2}^{IG}$: fração molar de CO₂ na corrente de injeção (IG);

$x_{CO_2}^0$: fração molar de CO₂ inicial no reservatório;

n : número de FPSOs conectados ao reservatório.

A Figura 5.3 apresenta os perfis das porcentagens de CO₂ no reservatório ao longo de sua vida útil (20 anos) obtidos pelas duas abordagens. Os respectivos valores numéricos podem ser consultados no Apêndice G.

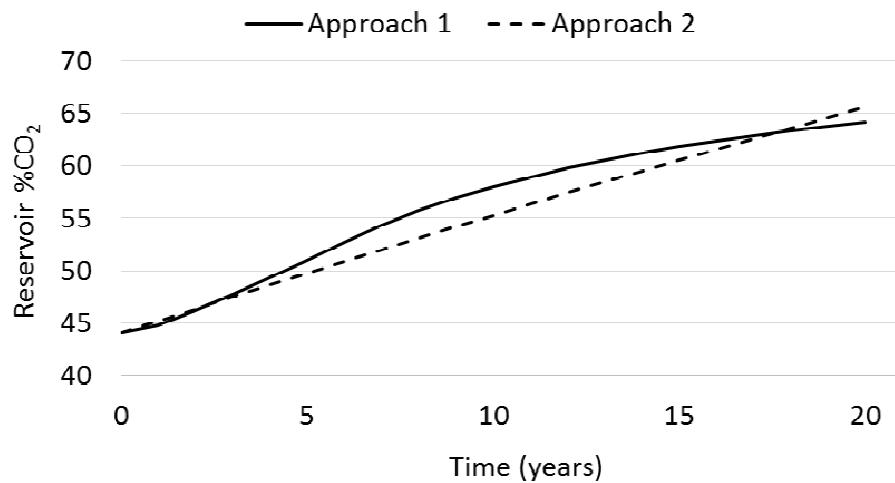


Figura 5.3. Perfil Temporal de CO₂ no Reservatório

Para dar continuidade ao estudo da influência da curva de produção no projeto de FPSOs, optou-se pela Abordagem 1 para a determinação dos teores de CO₂ no reservatório, pelo fato dessa abordagem considerar a variação da vazão de produção.

5.3 SIMULAÇÕES

Analogamente ao Capítulo 4, o projeto dos equipamentos envolvidos no Processo 2 foi alcançado através de simulações em ambiente Aspen-Hysys, com exceção das áreas dos módulos MP (configuração 1S), que foram obtidas por otimização (Restrição Tipo 2) em GAMS. O fluxograma de processo simulado no Aspen-Hysys está presente no Apêndice A. As premissas técnicas e econômicas adotadas foram as mesmas do capítulo anterior.

5.3.1 Cargas

Cada unidade FPSO foi projetada para 5 cargas distintas em vazão e em composição de CO₂. As cargas avaliadas foram referentes aos anos 1, 5, 10, 15 e 20, destacadas na Figura 5.4, e suas condições estão presentes na Tabela 5.3.

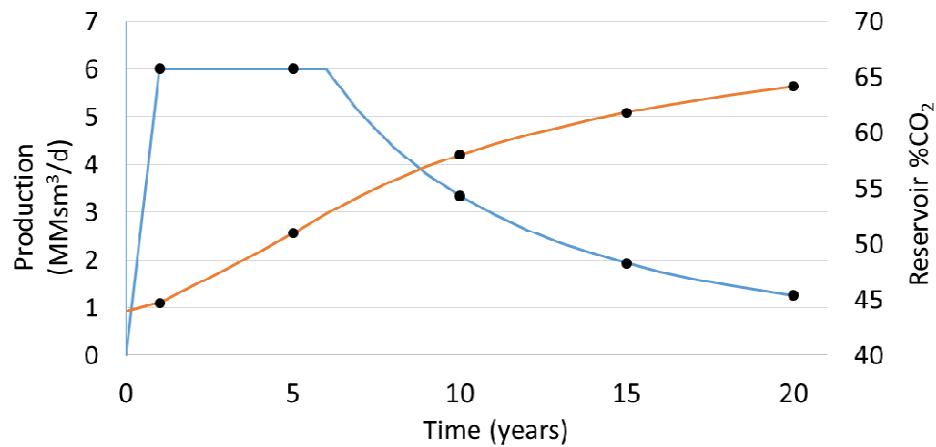


Figura 5.4. Perfis de Produção e de CO₂ (reservatório), evidenciando os pontos de análise.

Tabela 5.3. Cargas Estudadas

Parâmetro	Valor				
Temperatura (°C)	50				
Pressão (bar)	15				
Caso	1	2	3	4	5
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	6,00	6,00	3,35	1,93	1,26
% Molar	N ₂		0,24		
	CO ₂	44,72	51,01	58,00	61,83
	CH ₄	38,71	32,42	25,43	21,60
	C ₂			4,90	
	C ₃			3,44	
	iC ₄			1,25	
	nC ₄			2,65	
	iC ₅			0,94	
	nC ₅			1,59	
	nC ₆			1,56	

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.4.1 Dimensionamento

Foram realizados 5 projetos de FPSO, um para cada carga estudada. A metodologia e os resultados envolvendo o dimensionamento de equipamentos estão contidos no Apêndice D. Com o objetivo de construir uma FPSO capaz de processar todas as cargas (Tabela 5.4), para cada equipamento, escolheu-se o de maior dimensão dentre os 5 projetos.

Fazendo uma análise comparativa de todos os projetos, observa-se que o caso dimensionante mescla os equipamentos referentes às cargas dos anos 1 e 5. Caracterizando assim, uma influência mais significativa da vazão da corrente RNG frente ao teor de CO₂ no reservatório, já que nesses dois casos, a vazão é a máxima (6 MMsm³/d).

5.4.2 CAPEX

A partir do dimensionamento dos 6 FPSOs (5 referentes às cargas + 1 dimensionante), calculou-se seu respectivo *CAPEX*, utilizando o procedimento de Turton et al. (2012). A Figura 5.5 mostra o perfil decrescente do *CAPEX* (Total) em função do aumento da % de CO₂ em RNG. O decaimento do *CAPEX* se deve à redução das dimensões dos equipamentos devido à diminuição da vazão de gás natural a ser tratado. Por essa razão, foi criado o parâmetro *CAPEX Específico 1 (Specific CAPEX 1)*, calculado a partir da divisão do *CAPEX Total* pela energia associada à cada RNG. Entretanto, sabe-se que o FPSO projetado é único para todo o período de operação, bem como seu *CAPEX*, independendo do teor de CO₂ em RNG. Com isso, o parâmetro *CAPEX Específico 2 (Specific CAPEX 2)* foi gerado com base na divisão do *CAPEX* da FPSO dimensionante (M\$ 235) pela energia associada à cada RNG.

A Figura 5.5 indica que o *CAPEX* Específico 1 varia de forma sutil com a %CO₂ em RNG, mas o *CAPEX* Específico 2 é praticamente o mesmo para as duas primeiras cargas (FPSO dimensionante mescla os FPSOs associados a essas cargas), porém aumenta de forma significativa com a redução da vazão de RNG.

Tabela 5.4. Dados dos Equipamentos para o caso Dimensionante.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m ²)	Potência (kW)
Separator	2,6	10,5	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	7,0	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	648	
E-4			12	607	
E-5			36	394	
E-6			100	448	
E-100			48,5	898	
E-1			45	2160	
E-2			80	1293	
E-3			52,5	270	
Reboiler			4	598	
Condenser			4	166	
Booster Pump			51,5		614
K-4					5288
K-5					6606
K-6					6774
K-7					5542
K-8					4097
K-1					12751
K-2					4936
K-3					7561
Membrane				90900	
Absorber	1,6	19,8	51		
Regenerator	2,0	19,8	4		

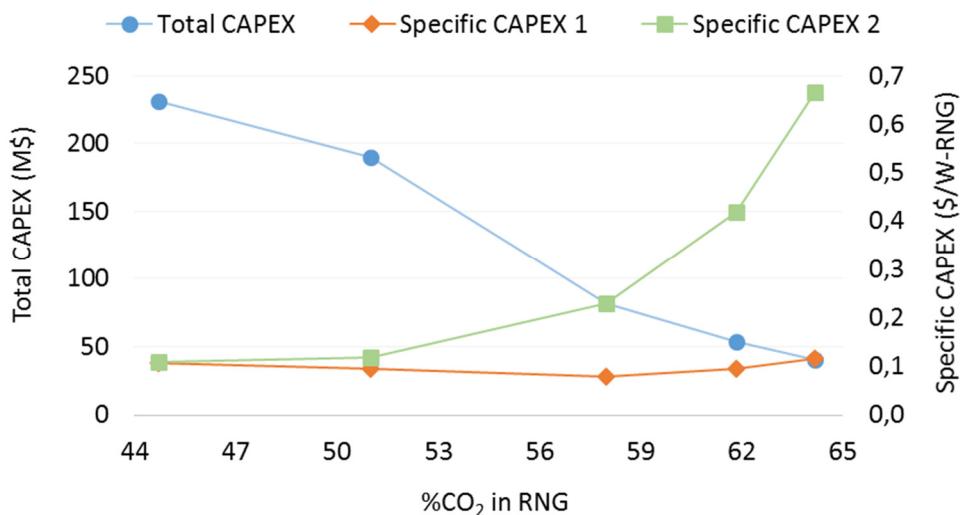


Figura 5.5. Perfis de CAPEX (CAPEX Total, CAPEX Específico 1 e CAPEX Específico 2) para cada FPSO. CAPEX Específico 1 = CAPEX Total / energia associada à RNG. CAPEX Específico 2 = CAPEX do FPSO Dimensionante (M\$ 235) / energia associada à RNG.

A Figura 5.6 ilustra os custos de investimento relacionados aos *Skins MP (Membrane Permeation)* e *CA (Chemical Absorption)*. Para os FPSOs 1 e 2 (projetados para os Casos 1 e 2, respectivamente), o aumento do teor de CO₂ na carga de 45% para 51%, mantendo a vazão de produção constante, praticamente não altera os custos de MP. No entanto, os custos de CA são reduzidos em 20%. O aumento do teor de CO₂ da alimentação, associado à sua redução de vazão, diminui consideravelmente os custos desses *skids*. Para os FPSOs 4 e 5, não foi necessária a presença do *Skid CA* para especificar o NG (%CO₂ na corrente Retentado 1 = 3,1 e 0,3 nos Casos 4 e 5, respectivamente). Os custos dos *Skids MP* e *CA* para o "FPSO Dimensionante" (na Figura 5.6 nomeado "Projeto") são iguais aos do FPSO 1, uma vez que a maior área MP e maiores diâmetros das colunas de absorção e regeneração de CA estão contidas no FPSO 1.

Vale ressaltar que, em todos os casos, os custos dos *Skids MP* e *CA*, somados, representam menos de 15% do CAPEX Total, sendo o *Skid* dos compressores responsável pelo restante dos custos de investimento.

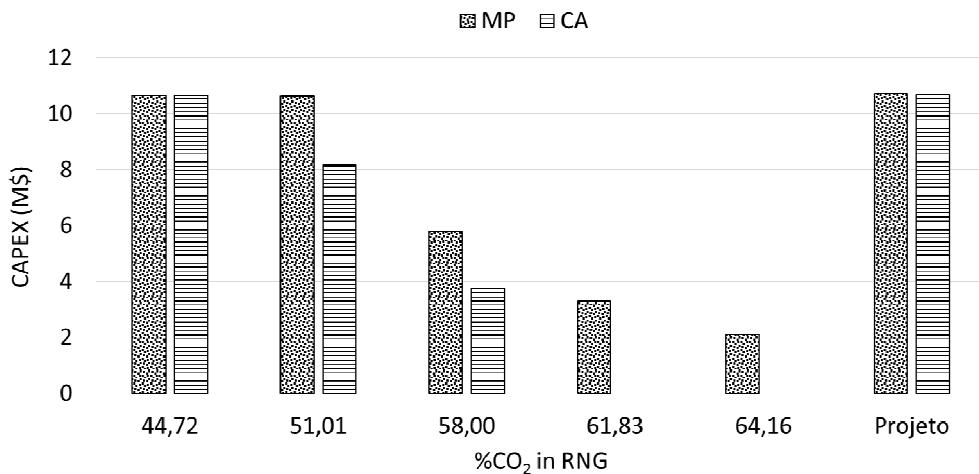


Figura 5.6. Valores de *CAPEX* referentes aos *Skids* MP e CA em função do teor de CO₂ na carga, destacando o “FPSO Dimensionante”.

5.4.3 *Footprint*

Com os dados de área total MP, diâmetros das colunas de CA e potência dos compressores (Processo 2 – 1S), obtidos através do dimensionamento dos 6 FPSOs, foram calculados, através das Equações (3.6), (3.7) e (3.8), os *footprints* associados a esses *Skids*. A Figura 5.7 indica o decaimento do *Footprint* (Total) em função do aumento do teor de CO₂ em RNG. Esse perfil se justifica pela diminuição do tamanho dos equipamentos em função da redução da vazão da carga.

O parâmetro *Footprint Específico 1* foi criado através do cálculo da razão entre o *Footprint Total* e a energia associada a cada RNG. Porém, como o objetivo é avaliar o FPSO Dimensionante, o parâmetro *Footprint Específico 2* foi gerado com base na divisão do *Footprint Total* do FPSO Dimensionante (1521 m^2) pela energia de cada RNG estudada.

A Figura 5.7 mostra que o *Footprint Específico 1* cresce de maneira suave com o aumento do teor de CO₂ em RNG. Já o *Footprint Específico 2* é praticamente constante nas duas primeiras cargas (o tamanho dos equipamentos do FPSO Dimensionante mescla os dos FPSOs 1 e 2), mas cresce de forma significativa com a redução da vazão de RNG.

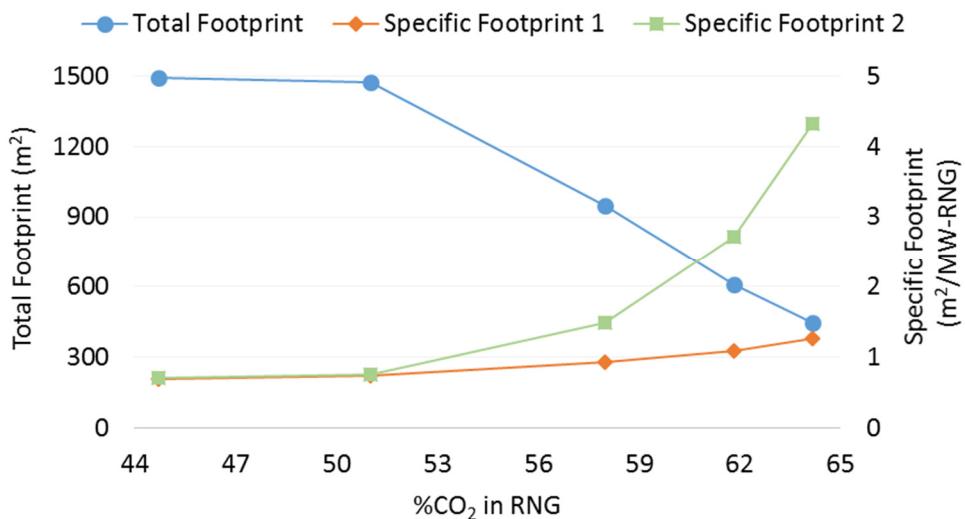


Figura 5.7. Perfis de *Footprints* (*Footprint Total*, *Footprint Específico 1* e *Footprint Específico 2*) para cada FPSO. *Footprint Específico 1* = *Footprint Total* / energia associada à RNG. *Footprint Específico 2* = *Footprint* do FPSO Dimensionante (1521 m²) / energia associada à RNG

A Figura 5.8. apresenta os *Footprints* associados aos *Skids* MP e CA. O comportamento observado é semelhante ao da Figura 5.6, uma vez que os cálculos referentes ao *CAPEX* e ao *Footprint* dependem das dimensões dos *skids*. O *Footprint* do *Skid* MP é praticamente o mesmo para os FPSOs 1 e 2, devido aos valores similares de área MP. No entanto, o *Footprint* do *Skid* CA foi reduzido cerca de 30%. O aumento do teor de CO₂ em RNG acrescido da redução de sua vazão, diminui consideravelmente os *Footprint* desses *skids*. Nos FPSOs 4 e 5, a presença do *Skid* CA não foi necessária para especificar o NG. O "FPSO Dimensionante" (na Figura 5.8 denominado "Projeto") possui as dimensões dos *Skids* MP e CA iguais às do FPSO 1, e por essa razão, esses FPSOs possuem os mesmos valores de *Footprint* para esses *Skids*.

Vale observar que, em todos os casos, os *Footprints* dos *Skids* MP e CA, somados, representam menos de 25% do *Footprint Total*, sendo o *Skid* de compressores responsável pelo restante do *Footprint*.

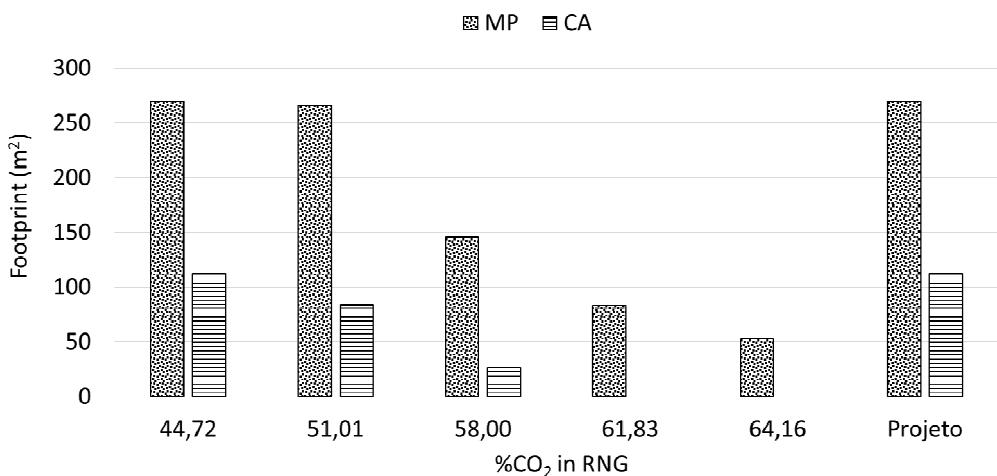


Figura 5.8. Valores de *Footprint* referentes aos *Skids MP* e *CA* em função do teor de CO₂ na carga, destacando o “FPSO Dimensionate”.

A Tabela F4 lista os valores numéricos associados aos *Footprints* e às contribuições dos *Skids MP* e *CA* no *Footprint Total*.

5.4.4 Perdas de HC

As perdas de hidrocarbonetos (*HC Losses*) foram medidas indiretamente pela fração da energia associada à corrente RNG que foi desperdiçada para injeção. Essa energia foi obtida através do LHV (*Lower Heating Value*) do IG (*Injection Gas*).

O gráfico da Figura 5.9 mostra que as Perdas de HC foram inferiores a 0,05 kJ IG / kJ RNG para todos os casos de projeto de FPSO.

Observa-se que o aumento do teor de CO₂ na carga, mantendo a vazão de produção constante, aumenta as Perdas de HC. O aumento da % de CO₂ da alimentação aliado à sua redução de vazão, diminui as Perdas de HC, sendo praticamente as mesmas para os FPSOs 2 e 3, onde esses efeitos se anulam.

Como a presente análise avaliou cargas com teor de CO₂ variando de 44 a 64%, os resultados apresentados na Figura 5.9 podem ser comparados ao do mapa da Figura 4.11b (Perdas de HC referentes ao Processo 2), para a configuração 1S e RNG com 50% de CO₂, o qual indicou Perda de HC inferior a 0,08 kJ IG / kJ RNG, mais precisamente 0,0456 kJ IG / kJ RNG (Tabela F1).

A Tabela F3 lista os valores associados às Perdas de HC para todos os casos estudados.

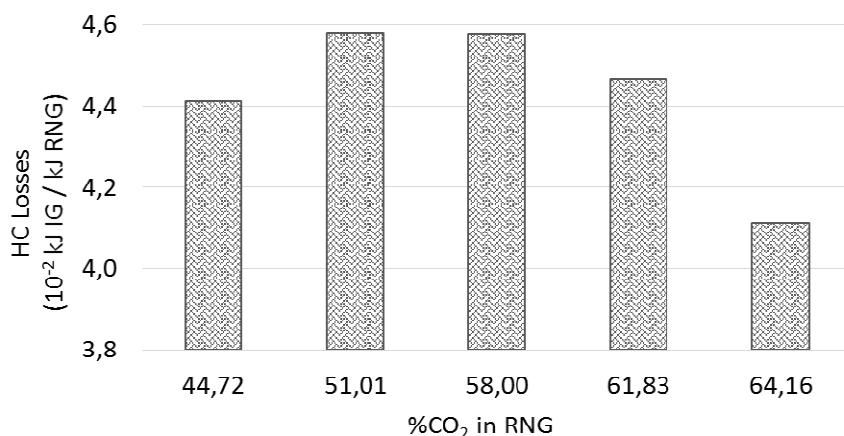


Figura 5.9. Perdas de Hidrocarbonetos

5.5 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

Este capítulo visou abordar não somente a influência do teor de CO₂ no reservatório, mas também o efeito da vazão de produção no projeto e desempenho de FPSOs que utilizam o Processo 2 (oriundo da otimização em GAMS sob à Restrição Tipo 2) para a captura de CO₂.

A variação da vazão foi prevista pelo decaimento hiperbólico de Arps, enquanto o perfil do teor de CO₂ no reservatório foi calculado através de duas abordagens. O estudo contou com o cálculo de *CAPEX*, *footprint* e perdas de HC para 5 condições de projeto.

O FPSO dimensionante (capaz de processar todas as cargas) foi projetado escolhendo-se os equipamentos com maior tamanho dentre todos os casos da curva de produção avaliados (ver Figura 5.4). Observou-se que os maiores equipamentos resultaram dos projetos para as condições dos 2 primeiros casos, os de máxima a vazão (6MMsm³/d). Destaca-se que o FPSO resultante estará superdimensionado quando operando nas demais condições de carga.

CAPEX e *footprints*, sob o conceito *Específico 2* (criado com base no caso dimensionante), apresentaram o mesmo comportamento: seus respectivos valores numéricos para os Casos 1 e 2 de projeto foram similares e, para os demais casos, crescentes com a redução da vazão de RNG. As Perdas de HC obtidas foram menores que 0,05 kJ IG / kJ RNG para todos os projetos de FPSO.

De uma maneira geral, com as premissas adotadas neste capítulo, pode-se concluir que o projeto de FPSOs é mais impactado pela queda da vazão de produção, do que pelo aumento do teor de CO₂ no reservatório, variáveis inerentes ao cenário *offshore* em UDW que utiliza EOR como destino para o CO₂.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Teores elevados de CO₂ e alta GOR, características associadas aos campos em UDW, dificultam o projeto de plantas de processamento de NG em FPSOs, principalmente devido a limitação de área e peso e energia em seu *topside*, incentivando a busca por tecnologias de separação de CO₂.

Alternativas se remoção de CO₂ foram estudadas, sendo 3 simples (MP, PA, CA) e 3 híbridas (PA+MP, MP+CA, MP+MP) e comparadas técnicamente através de indicadores de desempenho propostos para escolher as opções mais viáveis no cenário estudado. Contrariando à expectativa de melhores resultados, MP, sob as premissas adotadas, se mostrou visivelmente inferior à CA, mas bem similar à híbrida MP+CA, tanto em termos técnicos, como econômicos. Vale destacar, porém, que MP+CA apresenta desempenhos técnicos melhores para cargas com teor mais elevado em CO₂ (NG bruto com 50% de CO₂). Em condições de carga mais severas que as estudadas, MP+CA tem potencial de superar CA. As opções PA, PA+MP e MP+MP não obtiveram resultados técnicos positivos e, por essa razão, não foram aconselháveis em cenário *offshore* UDW.

Dadas as vantagens associadas às tecnologias que envolvem MP, optou-se por estudar a otimização de configurações MP (1S, 2S e 3S) com estágios seriados pelas correntes de retentado (diferentemente do Capítulo 3, onde os estágios foram seriados pelo permeado), sob duas restrições de projeto: Tipo 1 (Processo 1, cumprindo com a especificação de venda do NG, ignorando as perdas de HC) ou Tipo 2 (assumindo um teor mínimo no IG, reduzindo as perdas de HC), que necessita de uma unidade CA posterior à MP para alcançar a especificação de venda do NG (Processo 2).

Os resultados mostraram, sob as premissas adotadas, que o Processo 1 é influenciado positivamente pelo aumento do número de estágios, pois ao elevar a complexidade do *Skid* MP, seu desempenho melhorou em todos os parâmetros (área MP, custo, perdas de HC, *footprint* e LCC), sendo, então, a configuração (3S) indicada.

Resultados opostos são obtidos para o Processo 2, onde o aumento do número de estágios, implicou em queda de desempenhos técnico e econômico. Com isso, a configuração (1S) foi escolhida para esse processo. Ao confrontar o Processo 1 (3S) e Processo 2 (1S), a análise global permitiu destacar a superioridade desse último processo.

Como condição de dimensionamento (%CO₂ no RNG) recomenda-se que o FPSO tenha seu *Skid MP* projetado para o período inicial de operação (menor concentração de CO₂ no RNG), bem como o *Skid CA*, para o cenário de teor intermediário de CO₂.

Por último foi realizada uma análise de reservatório para avaliar a influência simultânea da % de CO₂ e vazão do NG bruto no projeto e desempenho de FPSOs. A curva de produção foi construída com base no decaimento hiperbólico de Arps (1945), enquanto o perfil do teor de CO₂ no reservatório foi calculado por duas abordagens. O estudo contou com o cálculo de *CAPEX*, *footprint* e perdas de HC para 5 condições de cargas de NG bruto extraídas das curvas, utilizando o Processo 2 (1S) para captura de CO₂.

O FPSO dimensionante foi formado por equipamentos dos dois primeiros pontos, onde a vazão de produção foi a máxima 6MMsm³/d. Sendo assim, para as outras 3 condições de carga, o projeto ficou superdimensionado. Em termos de *CAPEX e footprint Específicos* (conceito 2), os valores obtidos foram similares nos dois primeiros casos e crescentes nos demais. Com isso, o projeto de FPSOs se mostrou mais sensível à vazão de RNG, do que ao teor de CO₂ no reservatório.

Como conclusão geral, considerando as premissas assumidas, a tese indica a tecnologia híbrida MP+CA (1S) para a captura de CO₂ de NG em plantas de processamento de gás em FPSOs em UDW, por, dentre outras vantagens, oferecer flexibilidade operacional, tendo o potencial de se adaptar a cargas com condições ainda mais severas do que as avaliadas. Para o projeto dos equipamentos da plataforma, recomenda-se utilizar a vazão máxima de produção e teor intermediário de CO₂ (entre os valores obtidos para vazão máxima).

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se implementar em GAMS a modelagem CA, para que seja possível realizar a otimização multi-objetivo de configurações MP+CA, visando obter o projeto da planta de processamento de gás com menores custos, *footprint* e impacto ambiental, ao longo do período de produção do reservatório.

REFERÊNCIAS

A Barrel Full, 2015. Disponível em: <<http://abarrelfull.wikidot.com/cidade-de-sao-vicente-fps>>. Acesso em: 28 jan. 2016.

Adewole, J.K., Ahmad, A.L., Ismail, S., Leo, C.P. (2013). Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: a review. *Int. J. Greenh. Gas. Control* 17, 46-65.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2008. Resolução nº16. Brasília, Brasil, 17 de junho de 2008.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2016. Anuário Estatístico 2016. Rio de Janeiro, Brasil, 24 de outubro 2016.

Andrade, A.M.T., Vaz, C.E.M., Ribeiro, J., Lopreato, L.G.R., Nascimento, R.F.S., 2015. Offshore Production Units for Pre-Salt Projects. OTC-25691-MS, Offshore Technology Conference, Houston, USA.

Andreoli, E., Dillon, E.P., Cullum, B., Alemany, L.B., Barron, A.R., 2014. Cross-linking amine-rich compounds into high performing selective CO₂ absorbents. *Scientific Reports*, 4,7304, 1-5, DOI: 10.1038/srep07304. Disponível em: <<http://www.nature.com/scientificreports/>>. Acesso em: 06 jun. 2016.

Appl, M., Wagner, U., Henrici, H. J., Kuessner, K., Volkamer, K., Fuerst, E., 1982. Removal of CO₂ and/or H₂S and/or cos from gases containing these constituents. United States Patent 4,336,233, BASF Aktiengesellschaft, Jun. 22.

Arinelli, L. O., de Medeiros, J. L., Araujo. O. Q. F. (2015) Performance Analysis and Comparison of Membrane Permeation Versus Supersonic Separators for CO₂ Removal From a Plausible Natural Gas of Libra Field, Brazil. OTC-26164-MS, OTC Brasil, 27-29 October, Rio de Janeiro, Brazil. Offshore Technology Conference, 2015. DOI: 10.4043/26164-MS.

Arps J.J. 1945. Analysis of Decline Curves. *Trans. AIME*: 160, 228-247.

Baker, R., 2004. **Membrane Technology and Applications.** 2^a Edição. Menlo Park, California. Editora John Wiley & Sons Ltda, USA.

Baker, R.W., Lokhandwala, K., 2008. Natural gas processing with membranes: an overview. Ind Eng Chem Res, 47 (7), 2109–2121.

Brooke, A., Kendrik, D., Meeraus, A. **Gams: Sistema Geral de Modelagem Algébrica.** 1^a Edição, Editora Edgard Blücher Ltda, 1997.

Bucklin, R.W., Schendel, R.L., 1985. Comparison of physical solvents used for gas processing. In *Acid and Sour Gas Treating Process*, S.A. Newman (Ed.).Gulf Publishing, Houston, Chapter 2, 1197.

CAMPBELL, John M. **Gas Conditioning and Processing.** USA: Campbell Petroleum Series, 1992, 7th Edition.

Chemical Engineering, 2015. Disponível em: <<http://www.chemengonline.com/economic-indicators-cepci/?printmode=1>>. Acesso em: 25 nov. 2015.

Chemical Engineering, 2016. Disponível em: <<http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-march-2016/?printmode=1>>. Acesso em 30 set. 2016.

Closmann, F., Nguyen, T., Rochelle, G.T., 2009. MDEA/Piperazine as a solvent for CO₂ capture. Energy Procedia, 1, 1351–1357.

Cnop, T., Dortmundt, D., Schott, M. (2007) Continued Development of Gas Separation Membrane for Highly Sour Service. UOP LLC. Illinois, EUA.

Cole, W., Beppler, R., Zinaman, O., Logan, J. Considering the Role of Natural Gas in the Deep Decarbonization of the U.S. Electricity Sector. Natural Gas and the Evolving U.S. Power Sector Monograph Series: Number 2. Technical Report NREL/TP-6A50-64654. (2016) The Joint Institute for Strategic Energy Analysis. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy16osti/64654.pdf>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

CONOPT, ARKI Consulting and Development, Bagsvaerd, Denmark. Disponível em: <http://www.conopt.com>. Acessado em 14 de novembro de 2014.

Cook, J., Echt, W. (2006) Cost effective natural gas conditioning: twelve years experience of membrane system operation. Disponível em: <www.uop.com/?document=cost-effective-natural-gas-conditioning-technical-paper&download=1>. Acesso em: 22 dez. 2016.

Cousins, A., Wardhaughb, L.T., Feronb, P.H.M, 2011. A survey of process flow sheet modifications for energy efficient CO₂ capture from flue gases using chemical absorption. Int J Greenh Gas Con, 4, 605-619.

De Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., Versiani, B.M.. **Relatório 01** MPM – MODELO DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS, SPM – SIMULADOR DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS, Projeto CONTACT ANPETRO-9498 *MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE GÁS NATURAL COM TECNOLOGIAS COMBINADAS EM MEMBRANAS*, Termo de Cooperação BR-UFRJ 0050.0023162.06.4, COPPETEC Programa ANPETRO - Projeto 9498, Escola de Química, UFRJ, Junho, 2008.

De Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., Pinto D.D. **Relatório 06** SIMULAÇÃO DA PLANTA DE ÓLEO E GÁS FPSOs B E C. Estudo 3: Parte 1 – Avaliação Termodinâmica do Sistema de Separação por Membranas, Projeto *MODELAGEM E CONTROLE DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO*, Termo de Cooperação BR-UFRJ 0050.0042498.08.4, COPPETEC Programa CENPES – Projeto 11370, Escola de Química, UFRJ, Agosto, 2009.

De Medeiros, J.L., Barbosa, L.C., Araújo, O.Q.F., 2013a. Equilibrium approach for CO₂ and H₂S absorption with aqueous solutions of alkanolamines: theory and parameter estimation. Ind Eng Chem Res, 52, 9203-9226.

De Medeiros, J.L., Nakao, A., Grava, W.M., Nascimento, J.F., Araújo, O.Q.F., 2013b. Simulation of an offshore natural gas purification process for CO₂ removal with gas liquid contactors employing aqueous solutions of ethanolamines. Ind Eng Chem Res, 52, 7074-7089.

De Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., **Relatório 06 DESENVOLVIMENTO DE MODELOS SHORT-CUT EM SUPERFÍCIES DE RESPOSTAS PARA REPRODUZIR RESPOSTAS DO SIMULADOR SPM2010 COM CARGAS RICAS EM CH₄ E CO₂**, Projeto *EXPERIMENTOS EM PLANTA PILOTO DE AMINAS, ESTUDOS TEÓRICOS ASSOCIADOS E DESENVOLVIMENTO DE MODELOS EM TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE CO₂ E OUTROS CONTAMINANTES DE GÁS NATURAL*, Termo de Cooperação BR-UFRJ 0050.0070509.11.9, COPPETEC Programa CENPES – Projeto 14086, Escola de Química, UFRJ, Dezembro, 2014.

Economides, M. J., Wood D.A. The state of natural gas. (2009) *J Nat Gas Sci Eng*, 1(1–2):1–13. DOI: 10.1016/j.jngse.2009.03.005.

Edgar, T.F.; Himmelblau, D.M.; Lasdon,L.S. (2001). Optimization of Chemical Process. 2^a Edição. Editora McGraw-Hill.

EIA - U.S. Energy Information Administration, 2014. Disponível em:
<https://www.eia.gov/dnav/ng/hist/rngwhhdm.htm>. Acesso em: fev. 2014.

Formigli Filho, J. M., Pinto, A.C.C., Almeida, A.S.A. Santos Basin's Pre-salt Reservoirs Development – The Way Ahead, 2009. OTC 19953. 2009 Offshore Technology Conference, Houston, USA.

GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES, 2010. **Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Selecionadas no Play do Pré-sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil. ANP**, 15 de setembro de 2010. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=33422>>. Acesso em: 06 out. 2013.

Gazalpour, F., Ren, S.R., Tohidi, B., 2005. CO₂ EOR and storage in oil reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 60(3), 537-546.

GE Aviatio, 2016. GE's Popular LM6000 Now Available in Gas Turbine-Generator Set. Viewed 30 January 2016. <http://www.geaviation.com/press/marine/marine_2003415.html>.

Hao, J., Rice, P.A., Stern, S.A., 2008. Upgrading low-quality natural gas with H₂S and CO₂ selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams. *J Membrane Sci*, 320(1–2),108-122.

Harkin, T., Hoadley, A., Hooper, B., 2010. Reducing the energy penalty of CO₂ capture and compression using pinch analysis. *J Clean Prod*, 18, 857-866.

Hart, A., Gnanendran, N., 2009. Cryogenic CO₂ capture in natural gas. *Energy Procedia*, 1, 697-706.

Instituto Escolhas, Impactos econômicos e sociais da tributação de carbono no Brasil <http://www.saudeesustentabilidade.org.br/site/wp-content/uploads/2015/12/PDF-Brochura-Escolhas-Carbono-20151126.pdf>, 2015.

Islam, A.B.M.S., Jameel, M., Jumaat, M.Z., Shirazi, S.M., Firas, A., 2012 Review of offshore energy in Malaysia and floating spar platform for sustainable exploration. *Renew Sust Energ Rev*, 16, 6268-6284.

Jariwala, A., 2015. Wanted: efficient gas treatment system to fit tight FPSO footprint. EPmag.com. Disponível em: <<http://origin.cameron.siteworx.com/media/cam/resources/2015/10/29/22/41/spt-wanted-efficient-gas-treatment-system-hart-ep-magazine-article-september-2015.ashx>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

Kohl, A., Nielsen, R., 1997. Gas Purification: 5th Edition. Houston, TX: Gulf Publishing, USA.

Kwak, D.H., Yun, D., Binns, M., Yeo, Y.K., Kim, J.K. (2014) Conceptual Process Design of CO₂ Recovery Plants for Enhanced Oil Recovery Applications. *Ind Eng Chem Res*, 53:14385–14396. DOI: 10.1021/ie502110q.

Lee, A.L., Feldkirchner, H.L., Stern, S.A., Houde, A.Y., Gamez, J.P., Meyer, H.S., 1995. Fields tests of membrane modules for the separation of carbon dioxide from low-quality natural gas. *Gas Sep Purif*, 9(1), 35–43.

- Léonard, G., Toye, D., Heyen, G., 2014. Assessment of solvent degradation within a global process model of post-combustion CO₂ capture. Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 24, Jiří Jaromír Klemeš, Petar Sabev Varbanov and Peng Yen Liew (Editors), Hungary.
- Lindqvist, K., Roussanaly, S., Anantharaman, (2014) R. Multi-stage membrane processes for CO₂ capture from cement industry. Energy Procedia, 63, 6476 – 6483.
- Lock, S., Lau, K., Ahmad, F., Shariff, A., 2015. Modeling, simulation and economic analysis of CO₂ capture form natural gas using concurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane. Greenhouse Gas Control, 36, 114-134.
- Luu, M.T., Milani, D., Abbas, A., 2016. Analysis of CO₂ utilization for methanol synthesis integrated with enhanced gas recovery. J Clean Production, 112, 3540:3554.
- MacDowell, N., Florin, N., Buchard A., 2010. An overview of CO₂ capture technologies. Energ Environ Sci, 203(11),1645–1669.
- Malone, T., Kuuskraa, V., Dipietro, P. CO₂-EOR resource assessment. DOE/NETL-2014/1631. 2014. DOE Contract Number DE-FE0004001. Disponível em: <http://www.netl.doe.gov/energy-analyses/temp/FY14_CO2-EOROffshoreResourceAssessment_060114.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2016.
- McTaggart-Cowan GP, Rogak SN, Munshi SR, Hill PG, Bushe WK. **The influence of fuel composition on a heavy-duty, natural-gas direct-injection engine.** Fuel, 89, 2010, 752-759.
- MODEC, 2015. Disponível em: <http://www.modec.com/fps/fpso_fso/about/index.html>. Acesso em: 30 jan. 2016.
- Neseli, M.A., Ozgener, O., Ozgener, L. (2015) Energy and exergy analysis of electricity generation from natural gas pressure reducing stations. Energy Conversion and Management, 93:109–120. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.01.011.

Nuchitprasittichai, A., Cremaschi, S., 2011. Optimization of CO₂ capture process with aqueous amines using response surface methodology. *Comput Chem Eng*, 35(8), 1521-1531.

Pellegrini, G., Strube, R., Manfrida, G., 2010. Comparative Study of Chemical Absorbents in Post-combustion CO₂ Capture. *Energy*, 35(2), 851–857.

Peters, L., Hussain, A., Follmann, M., Melina, T., Hägg, M.-B., 2011. CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology - A technical and economical analysis. *Chem Eng J*, 172, 952- 960.

Petrobras, 2014. Disponível em:

<<http://www.petrobras.com/data/files/8A512A054373CE4101447376AA186289/Webcast-2030-Strategic-Plan-and-2014-2018-Business-Management-Plan.pdf>>. Acesso em: 29 jan. 2016.

Petrobras, 2014. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/encomendas-a-estaleiros-carta-ao-valor-pro.htm>>. Acesso em: 29 jan. 2016.

Petrobras, 2015. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/navio-plataforma-cidade-de-itaguai-chega-ao-brasil-para-integracao-de-modulos.htm>>. Acesso em: 29 jan. 2016.

Pinto, A.C.C., Vaz, C.E.M., Branco, C.C.M., Ribeiro, J., 2014. An evaluation of large capacity processing units, for ultra deep water and high GOR oil fields. OTC-25274-MS, Offshore Technology Conference, Houston, USA.

Qi, R., Henson, M., 2000. Membrane system design for multicomponent gas mixtures via mixed-integer nonlinear programming. *Computers & Chemical Engineering*, 24, 2719-2737.

Rivera-Tinoco, R., Bouallou, C., 2010. Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO₂ capture. *J Clean Prod*, 18, 875-880.

Rubin, E.S., Mantripragada, H., Marks, A., Versteeg, P., Kitchin, J. , 2012.The Outlook for Improved Carbon Capture Technology. *Prog Energ Combust*, 38(5), 630-671.

SBM Offshore, 2013. Disponível em: <http://www.sbmoffshore.com/wp-content/uploads/2013/07/FPSO_CIDADE_DE_PARATY_Petrobras_Brazil.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2015.

Sevilla, M., Parra, J.B. Fuertes, A.B., 2013. Assessment of the Role of Micropore Size and N-Doping in CO₂ Capture by Porous Carbons. *Appl. Mater. Interfaces*, 5, 6360–6368.

Shimekit, B., Mukhtar, H., 2012. Natural gas purification technologies-major advances for CO₂ separation and future directions, in *Advances in Natural Gas Technology*, A. M. Hamid, Ed., 235–270, InTech, China.

Sightline Institute, Carbon Pricing Around the World. Disponível em <http://sightline.wpengine.netdna-cdn.com/wp-content/uploads/2014/11/global-carbon-programs-map-111714b-2083pxl.gif>, 2017.

Songolzadeh, M., Ravanchi, M.T., Soleimani, M., 2012. Carbon dioxide capture and storage: a general review on adsorbents. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*, 6(10), 900-907.

Struyf, S, 2011. Overview of UOP membrane technology for acid gas removal. Sour Gas Meeting 30 January, 2011, United Arab Emirates. Disponível em: <http://core.theenergyexchange.co.uk/agile_assets/1282/13.05_-_STEVEN_STRUYF.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2016.

Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J.A., Bhattacharyya, D. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall, 2012, 4th edition, Michigan, USA. ISBN-13: 978-0-13-261812-0.

Vaccarelli, M., Carapelluci, R., Giordano, L., 2014. Energy and economic analysis of the CO₂ capture from flue gas of combined cycle power plants. *Energy Procedia*, 45,1165-1174.

Vahl, F.P., Filho, N.C., 2015. Energy transition and path creation for natural gas in the Brazilian electricity mix. *J Clean Prod*, 86, 221-229.

Valenti, G., Bonalumi, D., Macchi, E., 2011. A parametric investigation of the chilled ammonia process from energy and economic perspectives. *Fuel*, 101, 74–83.

VAZ, C. E. M., MAIA, J. L. P. e SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. São Paulo: Blucher, 2008.

WASCO Energy Group, 2013. Project Data Sheet. FPSO *Cidade de Mangaratiba* Centrifugal Rejection Compressor Package. Disponível em: <http://www.wascoenergy.com.au/wp-content/uploads/2013/09/ManDandT_PetroBras.pdf> Acesso em: 30 jan. 2016.

Yu, L.C., King, L.S., Hoon, A.T.C., Yean, P.C.C., 2015. A review study of oil and gas facilities for fixed and floating offshore platforms. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 10(6), 672-679. Disponível em: <<http://www.maxwells.com/print/rjaset/v10-672-679.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2016.

Zhang, B. J., Xu, T., He, C., Chen, Q. L., Luo, X. L. (2017) Material stream network modeling, retrofit and optimization for raw natural gas refining systems. *J Clean Prod*, 142, Part 4, 3419–3436.

Zhang, J., Qiao, Y., Wang, W., Misch, R., Hussain, K., Agar, D.W., 2013. Development of an energy-efficient CO₂ capture process using thermo-morphic biphasic solvents. *Energy Procedia*, 37, 1254-1261.

Zhang, Y., Sunarso, J., Liu, S., Wang, R., 2013. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *Int J Greenh Gas Con*, 12, 84-107.

APÊNDICE

APÊNDICE A – FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS SIMULADOS EM ASPEN-HYSYS

A.1 Fluxogramas Referentes ao Capítulo 3

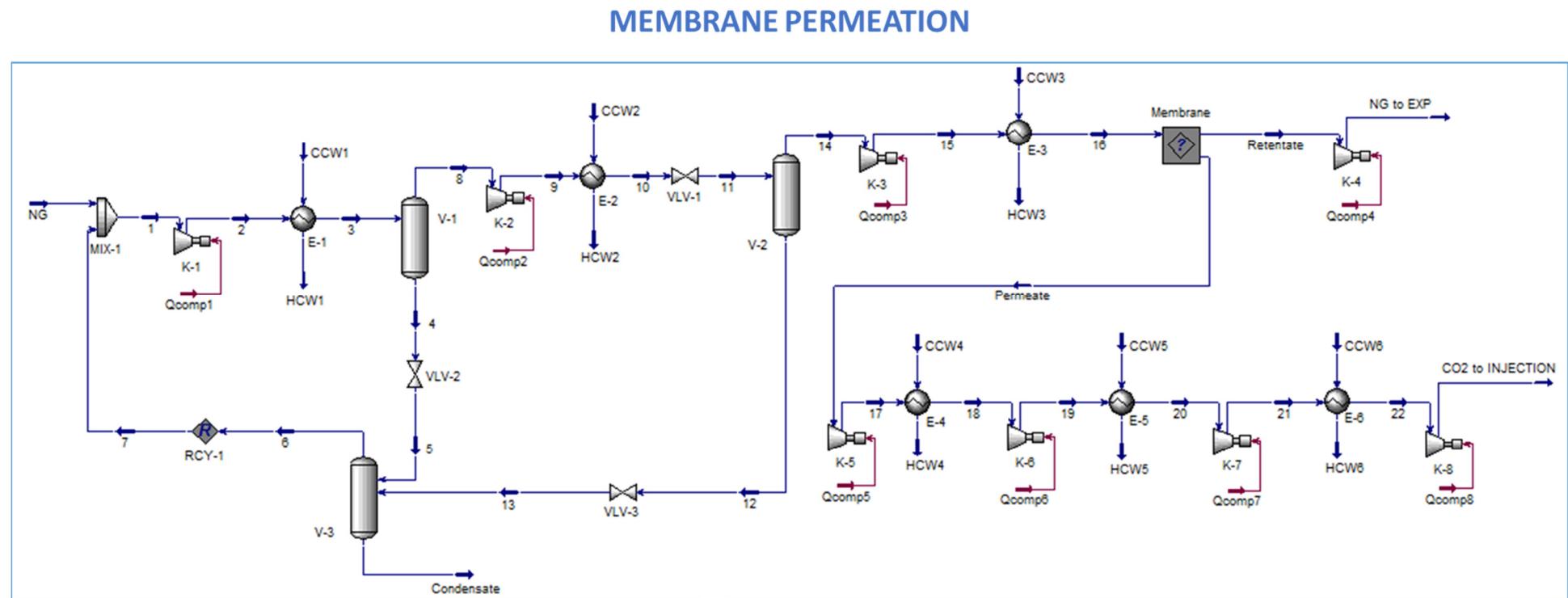


Figura A1. Processo MP.

PHYSICAL ABSORPTION

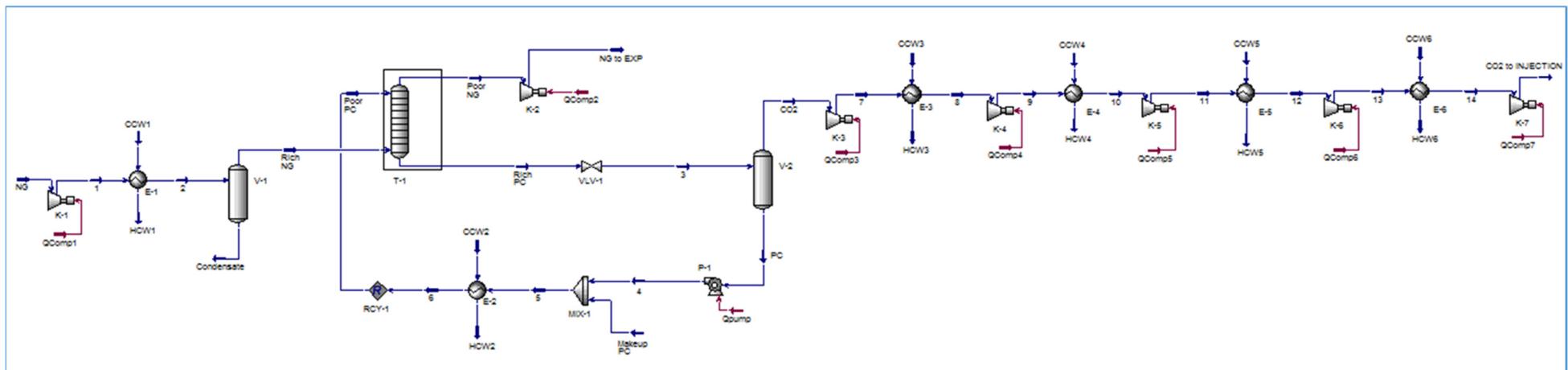


Figura A2. Processo PA.

CHEMICAL ABSORPTION

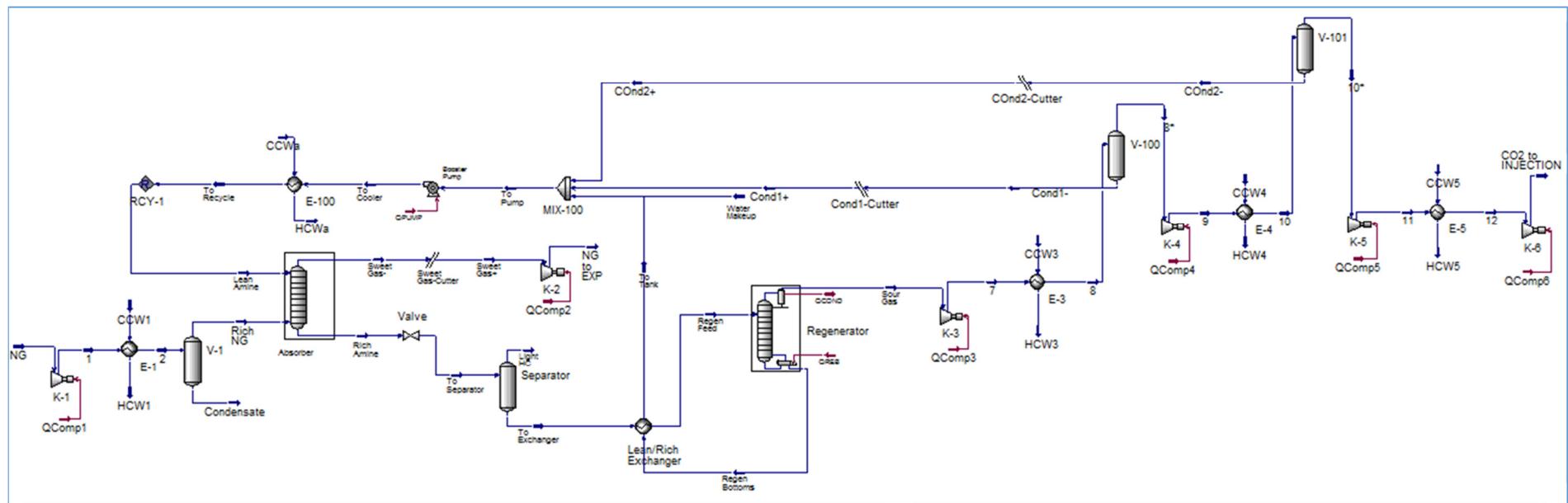


Figura A3. Processo CA.

PHYSICAL ABSORPTION AND MEMBRANE PERMEATION

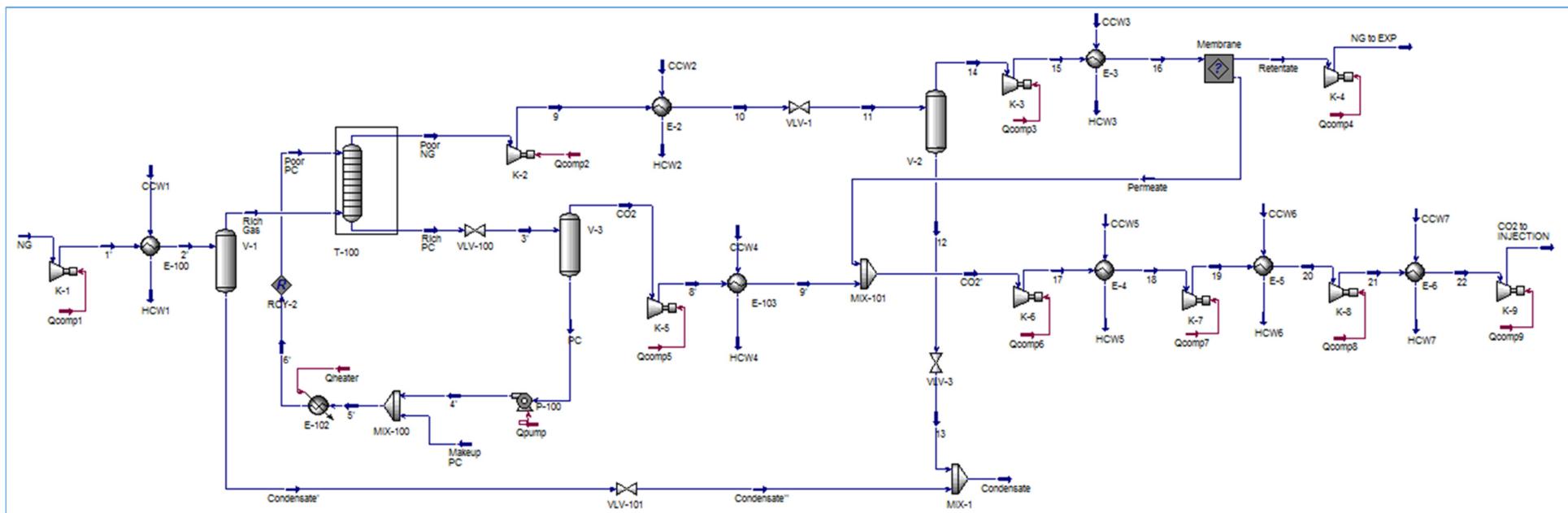


Figura A4. Processo PA+MP.

MEMBRANE PERMEATION AND CHEMICAL ABSORPTION

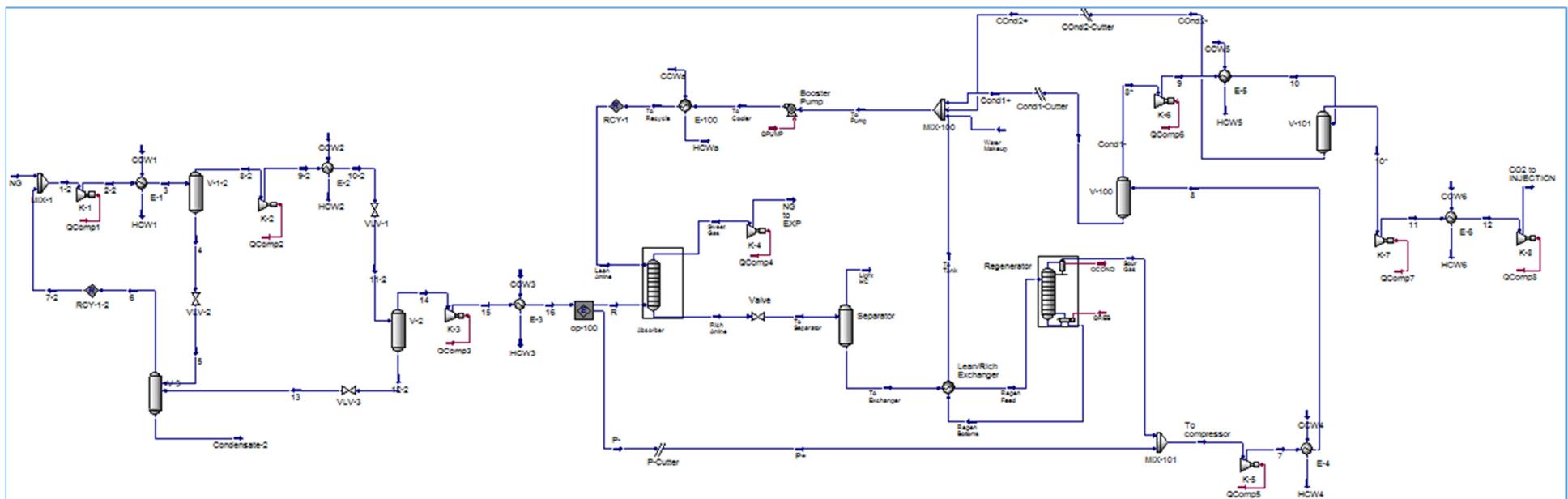


Figura A5. Processo MP+CA.

TWO-STAGE MEMBRANE PERMEATION

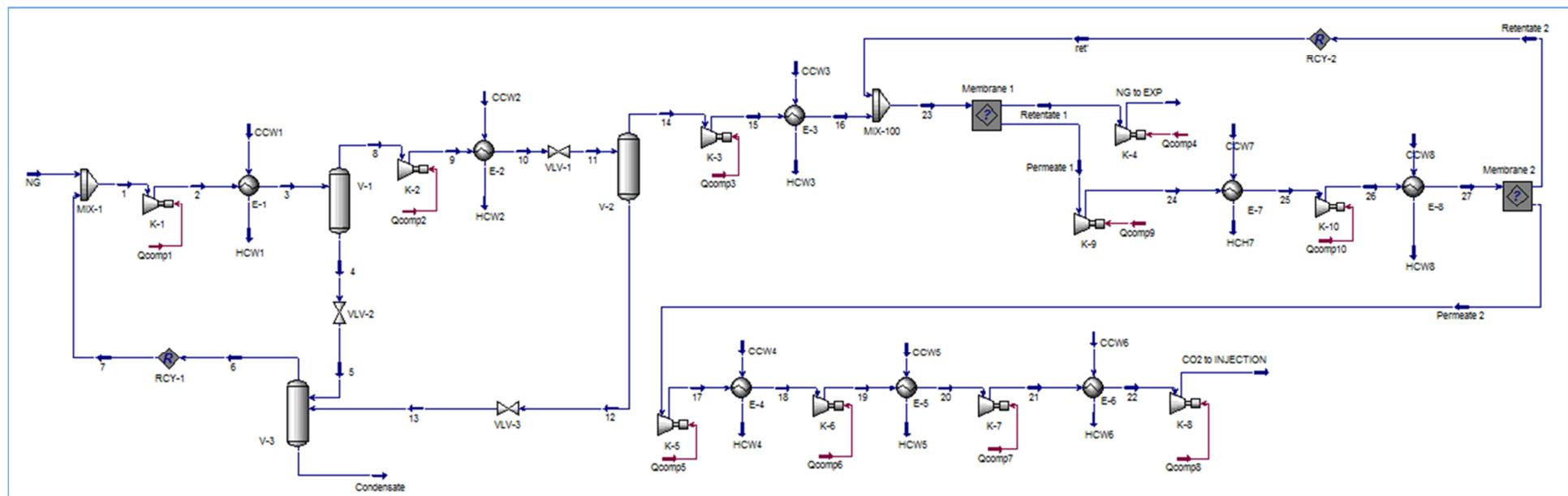


Figura A6. Processo MP+MP.

A.2 Fluxogramas Referentes aos Capítulos 4 e 5

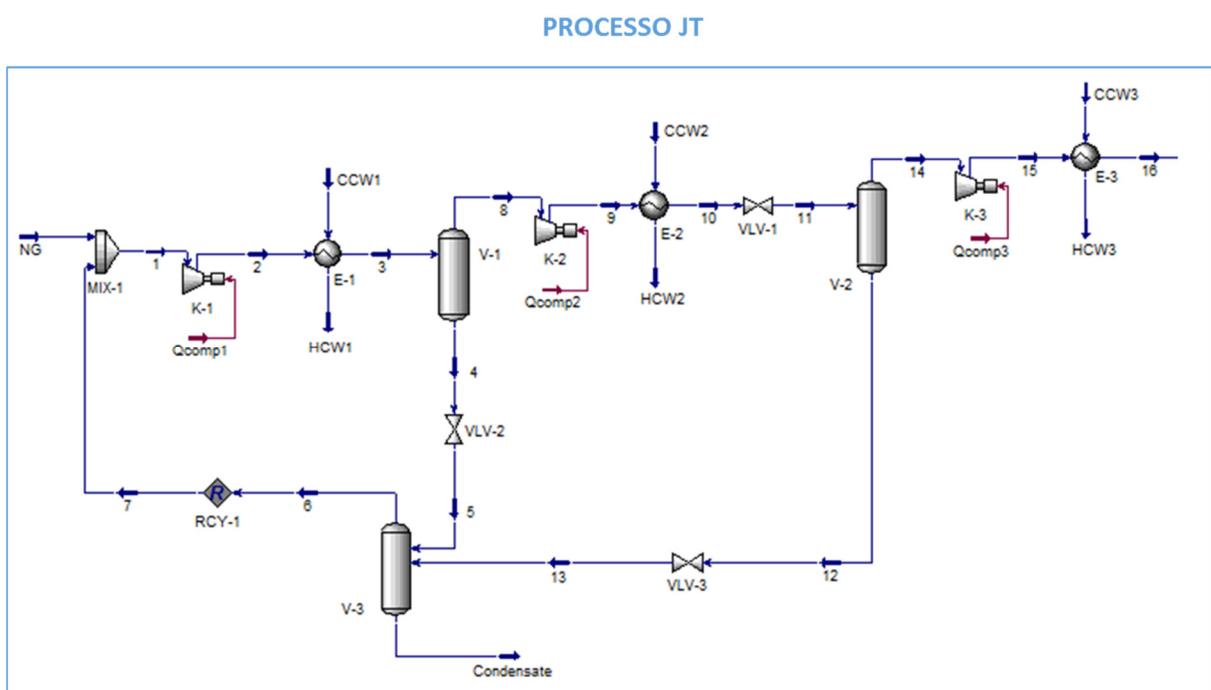


Figura A7. Processo JT.

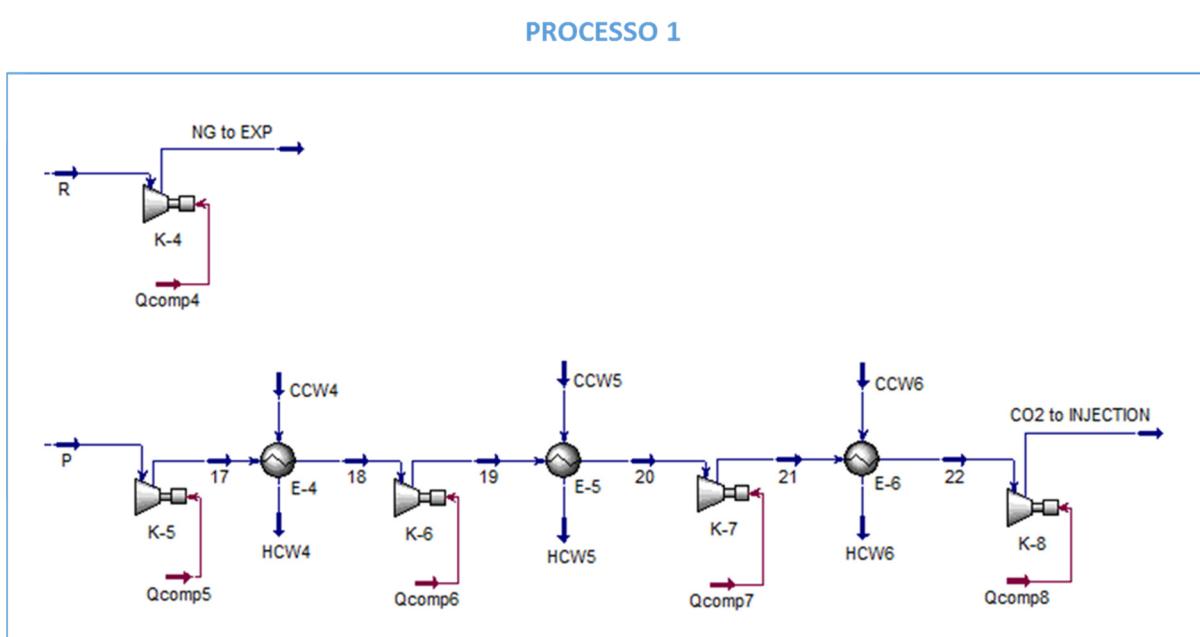


Figura A8. Processo 1.

PROCESSO 2

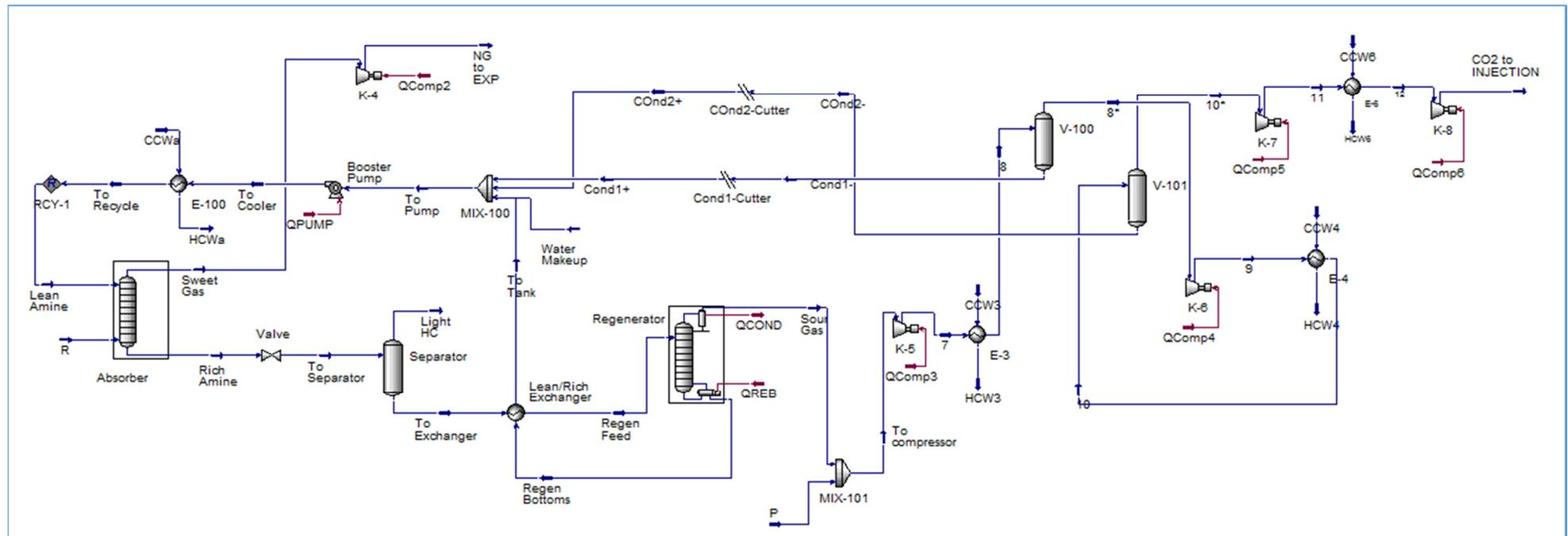


Figura A9. Processo 2 contendo o skid CA.

APÊNDICE B – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES EM ASPEN-HYSYS

B.1 Corrente Gasosa Resultante do Processo JT Referente ao Capítulo 4

Tabela B1. Carga para *Skid MP* para 10% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	48
Pressão (bar)	52
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	5,62
% Molar	
N ₂	0,26
CO ₂	10,48
CH ₄	77,93
C ₂	4,97
C ₃	3,04
iC ₄	0,87
nC ₄	1,60
iC ₅	0,32
nC ₅	0,42
nC ₆	0,11

MP = *Membrane Permeation*, RNG = *Raw Natural Gas*.

Tabela B2. Carga para *Skid MP* para 30% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	48	
Pressão (bar)	52	
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	5,55	
	N ₂	0,26
	CO ₂	31,70
	CH ₄	57,42
	C ₂	4,97
	C ₃	2,92
% Molar	iC ₄	0,78
	nC ₄	1,36
	iC ₅	0,24
	nC ₅	0,29
	nC ₆	0,06

Tabela B3. Carga para *Skid MP* para 50% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	48	
Pressão (bar)	52	
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	5,41	
	N ₂	0,27
	CO ₂	52,49
	CH ₄	37,78
	C ₂	4,94
	C ₃	2,62
% Molar	iC ₄	0,60
	nC ₄	0,97
	iC ₅	0,14
	nC ₅	0,16
	nC ₆	0,03

B.2 Corrente Gasosa Resultante do Processo JT Referente ao Capítulo 5

Tabela B4. Carga para *Skid MP* para 44,72% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	48
Pressão (bar)	52
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	5,45
% Molar	
N ₂	0,26
CO ₂	47,66
CH ₄	42,27
C ₂	4,95
C ₃	2,72
iC ₄	0,66
nC ₄	1,09
iC ₅	0,16
nC ₅	0,19
nC ₆	0,04

MP = *Membrane Permeation*, RNG = *Raw Natural Gas*.

Tabela B5. Carga para *Skid MP* para 51,01% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	48	
Pressão (bar)	52	
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	5,39	
	N ₂	0,27
	CO ₂	54,61
	CH ₄	35,74
	C ₂	4,94
	C ₃	2,60
% Molar	iC ₄	0,59
	nC ₄	0,94
	iC ₅	0,13
	nC ₅	0,15
	nC ₆	0,03

Tabela B6. Carga para *Skid MP* para 58,00% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	48	
Pressão (bar)	52	
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,95	
	N ₂	0,27
	CO ₂	62,42
	CH ₄	28,55
	C ₂	4,90
	C ₃	2,39
% Molar	iC ₄	0,49
	nC ₄	0,75
	iC ₅	0,10
	nC ₅	0,11
	nC ₆	0,02

Tabela B7. Carga para *Skid MP* para 61,83% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	48	
Pressão (bar)	52	
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	1,67	
	N ₂	0,28
	CO ₂	66,69
	CH ₄	24,64
	C ₂	4,87
	C ₃	2,25
% Molar	iC ₄	0,43
	nC ₄	0,65
	iC ₅	0,08
	nC ₅	0,09
	nC ₆	0,02

Tabela B8. Carga para *Skid MP* para 64,16% de CO₂ no RNG.

Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	48	
Pressão (bar)	52	
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	1,07	
	N ₂	0,28
	CO ₂	69,26
	CH ₄	22,30
	C ₂	4,86
	C ₃	2,15
% Molar	iC ₄	0,40
	nC ₄	0,59
	iC ₅	0,07
	nC ₅	0,08
	nC ₆	0,01

APÊNDICE C – RESULTADOS DAS OTIMIZAÇÕES EM GAMS (FIGURA 4.6)

C.1 Correntes Resultantes do *Skid MP* Referentes ao Capítulo 4

Tabela C1. Resultados GAMS: Processo 1 – 1S – 10% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	3,83	1,79
% Molar		
N ₂	0,40	0,00
CO ₂	3,00	26,50
CH ₄	79,91	73,50
C ₂	7,29	0,00
C ₃	4,50	0,00
iC ₄	1,30	0,00
nC ₄	2,30	0,00
iC ₅	0,50	0,00
nC ₅	0,60	0,00
nC ₆	0,20	0,00

Processo 1 = Processo gerado a partir da otimização em GAMS sujeita à Restrição Tipo 1.

Processo 2 = Processo gerado a partir da otimização em GAMS sujeita à Restrição Tipo 2.

Tabela C2. Resultados GAMS: Processo 1 – 1S – 30% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,54	3,00
N ₂	0,60	0,00
CO ₂	3,00	56,00
CH ₄	73,30	44,00
C ₂	10,80	0,00
C ₃	6,40	0,00
% Molar		
iC ₄	1,70	0,00
nC ₄	3,00	0,00
iC ₅	0,50	0,00
nC ₅	0,60	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C3. Resultados GAMS: Processo 1 – 1S – 50% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,00	3,41
N ₂	0,70	0,00
CO ₂	3,00	81,60
CH ₄	70,79	18,40
C ₂	13,32	0,00
C ₃	7,11	0,00
% Molar		
iC ₄	1,60	0,00
nC ₄	2,60	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,08	0,00

Tabela C4. Resultados GAMS: Processo 1 – 2S – 10% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 2	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	49,5	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	4,67	0,95
% Molar		
N ₂	0,30	0,00
CO ₂	3,00	47,10
CH ₄	83,09	52,90
C ₂	6,01	0,00
C ₃	3,70	0,00
iC ₄	1,00	0,00
nC ₄	1,90	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C5. Resultados GAMS: Processo 1 – 2S – 30% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 2	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	49,5	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,74	2,81
% Molar		
N ₂	0,50	0,00
CO ₂	3,00	59,70
CH ₄	74,92	40,30
C ₂	10,09	0,00
C ₃	5,89	0,00
iC ₄	1,60	0,00
nC ₄	2,80	0,00
iC ₅	0,50	0,00
nC ₅	0,60	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C6. Resultados GAMS: Processo 1 – 2S – 50% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 2	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	49,5	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,05	3,36
% Molar		
N ₂	0,70	0,00
CO ₂	3,00	82,60
CH ₄	71,25	17,40
C ₂	13,08	0,00
C ₃	6,89	0,00
iC ₄	1,60	0,00
nC ₄	2,60	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,08	0,00

Tabela C7. Resultados GAMS: Processo 1 – 3S – 10% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 3	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	48	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	4,40	1,22
% Molar		
N ₂	0,30	0,00
CO ₂	1,80	41,70
CH ₄	83,49	58,30
C ₂	6,41	0,00
C ₃	3,90	0,00
iC ₄	1,10	0,00
nC ₄	2,00	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C8. Resultados GAMS: Processo 1 – 3S – 30% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 3	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	48	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	3,23	2,32
% Molar		
N ₂	0,40	0,00
CO ₂	3,00	71,80
CH ₄	78,47	28,20
C ₂	8,52	0,00
C ₃	5,01	0,00
iC ₄	1,30	0,00
nC ₄	2,30	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C9. Resultados GAMS: Processo 1 – 3S – 50% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 3	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	48	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,15	3,25
% Molar		
N ₂	0,70	0,00
CO ₂	3,00	85,20
CH ₄	72,55	14,80
C ₂	12,39	0,00
C ₃	6,60	0,00
iC ₄	1,50	0,00
nC ₄	2,40	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,06	0,00

Tabela C10. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 10% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	5,05	0,58
% Molar		
N ₂	0,30	0,00
CO ₂	5,39	55,30
CH ₄	81,62	44,70
C ₂	5,49	0,00
C ₃	3,40	0,00
iC ₄	1,00	0,00
nC ₄	1,80	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C11. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 30% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	4,05	1,50
% Molar		
N ₂	0,40	0,00
CO ₂	11,79	85,50
CH ₄	73,24	14,50
C ₂	6,79	0,00
C ₃	4,00	0,00
iC ₄	1,10	0,00
nC ₄	1,90	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,08	0,00

Tabela C12. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 50% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,67	2,74
% Molar		
N ₂	0,50	0,00
CO ₂	11,70	92,20
CH ₄	68,64	7,80
C ₂	10,00	0,00
C ₃	5,30	0,00
iC ₄	1,20	0,00
nC ₄	2,00	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,30	0,00
nC ₆	0,06	0,00

Tabela C13. Resultados GAMS: Processo 2 – 2S – 10% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 2	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	49,5	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	4,68	0,94
% Molar		
N ₂	0,30	0,00
CO ₂	3,10	47,50
CH ₄	82,99	52,50
C ₂	6,01	0,00
C ₃	3,70	0,00
iC ₄	1,00	0,00
nC ₄	1,90	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C14. Resultados GAMS: Processo 2 – 2S – 30% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 2	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	49,5	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	3,63	1,91
% Molar		
N ₂	0,40	0,00
CO ₂	6,09	80,30
CH ₄	77,23	19,70
C ₂	7,59	0,00
C ₃	4,50	0,00
iC ₄	1,20	0,00
nC ₄	2,10	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,09	0,00

Tabela C15. Resultados GAMS: Processo 2 – 2S – 50% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 2	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	49,5	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,41	3,00
% Molar		
N ₂	0,60	0,00
CO ₂	6,10	89,80
CH ₄	72,03	10,20
C ₂	11,10	0,00
C ₃	5,90	0,00
iC ₄	1,30	0,00
nC ₄	2,20	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,07	0,00

Tabela C16. Resultados GAMS: Processo 2 – 3S – 10% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 3	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	48	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	4,40	1,22
% Molar		
N ₂	0,30	0,00
CO ₂	1,80	41,70
CH ₄	83,49	58,30
C ₂	6,41	0,00
C ₃	3,90	0,00
iC ₄	1,10	0,00
nC ₄	2,00	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C17. Resultados GAMS: Processo 2 – 3S – 30% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 3	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	48	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	3,38	2,16
% Molar		
N ₂	0,40	0,00
CO ₂	3,50	75,80
CH ₄	78,62	24,20
C ₂	8,18	0,00
C ₃	4,80	0,00
iC ₄	1,30	0,00
nC ₄	2,20	0,00
iC ₅	0,40	0,00
nC ₅	0,50	0,00
nC ₆	0,10	0,00

Tabela C18. Resultados GAMS: Processo 2 – 3S – 50% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 3	Permeado
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	48	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,26	3,15
% Molar		
N ₂	0,60	0,00
CO ₂	3,60	87,60
CH ₄	73,23	12,40
C ₂	11,80	0,00
C ₃	6,30	0,00
iC ₄	1,40	0,00
nC ₄	2,30	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,40	0,00
nC ₆	0,07	0,00

C.2 Correntes Resultantes do *Skid MP* Referentes ao Capítulo 5

Tabela C19. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 44,72% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	3,01	2,44
% Molar	N ₂	0,50
	CO ₂	12,49
	CH ₄	69,26
	C ₂	8,99
	C ₃	4,89
	iC ₄	1,20
	nC ₄	2,00
	iC ₅	0,30
	nC ₅	0,30
	nC ₆	0,07

Tabela C20. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 51,01% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	2,51	2,88
% Molar		
N ₂	0,60	0,00
CO ₂	11,09	92,60
CH ₄	68,16	7,40
C ₂	10,59	0,00
C ₃	5,60	0,00
iC ₄	1,30	0,00
nC ₄	2,00	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,30	0,00
nC ₆	0,06	0,00

Tabela C21. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 58,00% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	1,07	1,88
% Molar		
N ₂	0,70	0,00
CO ₂	7,10	94,10
CH ₄	68,07	5,90
C ₂	13,49	0,00
C ₃	6,60	0,00
iC ₄	1,30	0,00
nC ₄	2,10	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,30	0,00
nC ₆	0,05	0,00

Tabela C22. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 61,83% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	0,51	1,16
N ₂	0,90	0,00
CO ₂	3,10	94,80
CH ₄	68,62	5,20
C ₂	15,90	0,00
C ₃	7,30	0,00
% Molar		
iC ₄	1,40	0,00
nC ₄	2,10	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,30	0,00
nC ₆	0,07	0,00

Tabela C23. Resultados GAMS: Processo 2 – 1S – 64,16% de CO₂ no RNG.

Corrente	Retentado 1	Permeado 1
Parâmetro	Valor	
Temperatura (°C)	35	35
Pressão (bar)	51	4
Vazão Molar (MMsm ³ /d)	0,30	0,78
N ₂	1,00	0,00
CO ₂	0,30	95,50
CH ₄	69,04	4,50
C ₂	17,61	0,00
% Molar		
C ₃	7,80	0,00
iC ₄	1,50	0,00
nC ₄	2,10	0,00
iC ₅	0,30	0,00
nC ₅	0,30	0,00
nC ₆	0,04	0,00

APÊNDICE D – DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

D.1 – Métodos

Os balanços de massa e energia obtidos pelas simulações realizadas no *software* comercial Aspen-HYSYS são empregados para o dimensionamento dos equipamentos envolvidos. As equações de projeto empregadas para dimensionar os principais equipamentos são apresentadas a seguir.

D.1.1 Compressores

Neste trabalho, assumiu-se que todos os compressores são centrífugos e construídos em aço carbono. A potência requerida por cada compressor foi obtida a partir das simulações no ambiente HYSYS. Para calcular a energia mecânica consumida em cada processo, somou-se a potência de todos os compressores presentes na respectiva configuração.

D.1.2 Trocadores de Calor

Para os trocadores de calor do tipo casco e tubo, a perda de carga tanto no casco como nos tubos foi considerada 0,5 bar. A área de troca térmica pode ser calculada segundo a Equação A.1.

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T^{LN}} \quad (\text{D.1})$$

Onde:

Q : taxa de calor trocado, obtido através das simulações em HYSYS;

U : coeficiente global de troca térmica, presentes na Tabela A.1;

ΔT^{LN} : é a média logarítmica das temperaturas no trocador de calor, dada pela Equação A.2.

$$\Delta T^{LN} = \frac{\Delta T_A - \Delta T_B}{\ln\left(\frac{\Delta T_A}{\Delta T_B}\right)} \quad (D.2)$$

Onde:

ΔT_A : diferença de temperatura no lado A;

ΔT_B : diferença de temperatura no lado B.

Tabela D1: Coeficiente global de troca térmica para diversos tipos de trocadores.

Fonte: Campbell, 1992 – adaptado pelo autor.

Tipo de trocador de calor	U (W/m²K)		
	Mínimo	Máximo	Médio
Resfriadores a água			
Gás (até 3,5 Mpa)	200	285	242,5
Gás (3,5 a 7 Mpa)	285	455	370,0
Gás (acima de 7 Mpa)	455	570	512,5
MEA	740	850	795,0
Condensadores a água			
Regenerador de aminas	570	625	597,5
Refrigeradores			
Vapor	795	910	852,5
Outros			
MEA - MEA	680	740	710,0

A planta dispõe de água de refrigeração com entrada de 3 bar e 25°C (água do mar).

D.1.3 Vasos

O dimensionamento de vasos pode ser feito baseado em dois critérios: velocidade do vapor ou tempo de retenção do líquido. Neste trabalho, os cálculos foram realizados através do seguinte procedimento:

1. Cálculo da velocidade do vapor através da Equação A.3 (Equação de Souders-Brown).

$$v = k \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (\text{D.3})$$

Onde:

v : máxima velocidade do vapor (m/s)

ρ_L : densidade do líquido (kg/m³)

ρ_V : densidade do vapor (kg/m³)

k : parâmetro relativo a perda de carga (m/s)

k é constante empírica que depende do tipo de eliminador de névoa. A pressões moderadas, assume o valor de 0,107m/s. A partir da pressão de operação de 7 bar, deve-se subtrair 0,003 m/s do k a cada 7 bar adicional.

2. Cálculo do diâmetro do vaso através da Equação A.4. As propriedades das correntes de entrada e saída dos vasos são obtidas através das simulações.

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_V}{\pi \cdot \rho_V \cdot v}} \quad (\text{D.4})$$

Onde:

D : diâmetro do vaso (m);

Q_V : vazão mássica de vapor (kg/s);

ρ_V : densidade da fase vapor (kg/m³);

v : velocidade máxima do gás (m/s)

3. Cálculo da altura

Para o cálculo da altura do vaso a literatura indica a razão típica H/D entre 2,5 e 5. Neste trabalho, adotou-se H/D igual a 4.

D.2 – Dimensionamento Referente ao Capítulo 3

Tabela D2. Dados dos Equipamentos: Processo CA.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-1	2,3	9,1	50		
Separator	3,9	15,6	4,5		
V-100	1,6	6,5	11,5		
V-101	1,2	4,9	35,5		
Lean/Rich Exchanger			4,5	4630	
E-1			50,5	2091	
E-3			12	306	
E-4			36	190	
E-5			100	264	
E-100			50,5	3999	
Reboiler			4	1717	
Condenser			4	600	
Booster Pump					1906
K-1					14078
K-2					7107
K-3					3003
K-4					3035
K-5					2428
K-6					1440
Absorber	2,3	13,2	50		
Regenerator	4,0	13,2	4		

Tabela D3. Dados dos Equipamentos: Processo MP.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-3	1,6	6,5	15		
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-3			52,5	323	
E-4			12	742	
E-5			36	533	
E-6			100	300	
K-1					12794
K-2					5114
K-3					8061
K-4					6072
K-5					4732
K-6					4698
K-7					3782
K-8					3401
Membrane				51000	

Tabela D4. Dados dos Equipamentos: Processo MP+CA.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	1,2	4,7	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	265	
E-4			12	414	
E-5			36	266	
E-6			100	258	
E-100			50,5	24	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-3			52,5	323	
Reboiler			4	47	
Condenser			4	27	
Booster Pump					52
K-4					6760
K-5					4552
K-6					4704
K-7					3925
K-8					3391
K-1					12795
K-2					5114
K-3					8061
Absorber	1,6	23,1	50		
Regenerator	1	19,8	4		
Membrane				45000	

D.3 – Dimensionamento Referente ao Capítulo 4

Tabela D5. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 1S – 10% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,6	10,4	20		
V-1	2,3	9,1	44,5		
V-3	1,6	6,3	15		
E-4			12	584	
E-1			45	1985	
E-2			80	1024	
E-5			36	403	
E-6			100	187	
E-3			52,5	367	
K-4					6958
K-5					3876
K-6					3908
K-1					12866
K-2					5310
K-7					3324
K-8					3511
K-3					8540
Membrane				439770	

Processo 1 = Processo gerado a partir da otimização em GAMS sujeita à Restrição Tipo 1.

Processo 2 = Processo gerado a partir da otimização em GAMS sujeita à Restrição Tipo 2.

Tabela D6. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 1S – 30% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
E-4			12	995	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-5			36	701	
E-6			100	352	
E-3			52,5	323	
K-4					4445
K-5					6476
K-6					6477
K-1					12795
K-2					5114
K-7					5360
K-8					5300
K-3					8061
Membrana				444220	

Tabela D7. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 1S – 50% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,9	15		
E-4			12	1146	
E-1			45	2154	
E-2			80	1280	
E-5			36	828	
E-6			100	491	
E-3			52,5	244	
K-4					3475
K-5					7306
K-6					7240
K-1					12743
K-2					4865
K-7					5779
K-8					4965
K-3					7332
Membrane				246540	

Tabela D8. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 2S – 10% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,6	10,4	20		
V-1	2,3	9,1	44,5		
V-3	1,6	6,3	15		
E-4			12	314	
E-1			45	1985	
E-2			80	1024	
E-5			36	220	
E-6			100	107	
E-3			52,5	367	
H-1			51	72	
K-4					8950
K-5					2059
K-6					2065
K-1					12866
K-2					5310
K-7					1725
K-8					1750
K-3					8540
Membrane				180803	

Tabela D9. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 2S – 30% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
E-4			12	932	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-5			36	659	
E-6			100	336	
E-3			52,5	323	
H-1			51	51	
K-4					5007
K-5					6050
K-6					6044
K-1					12795
K-2					5114
K-7					4979
K-8					4861
K-3					8061
Membrane				420860	

Tabela D10. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 2S – 50% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,9	15		
E-4			12	1131	
E-1			45	2154	
E-2			80	1280	
E-5			36	819	
E-6			100	491	
E-3			52,5	244	
H-1			51	34	
K-4					3690
K-5					7210
K-6					7142
K-1					12743
K-2					4865
K-7					5691
K-8					4841
K-3					7332
Membrane				238658	

Tabela D11. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 3S – 10% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,6	10,4	20		
V-1	2,3	9,1	44,5		
V-3	1,6	6,3	15		
E-4			12	403	
E-1			45	1985	
E-2			80	1024	
E-5			36	280	
E-6			100	135	
E-3			52,5	367	
H-1			51	72	
H-2			49,5	66	
K-4					8700
K-5					2647
K-6					2659
K-1					12866
K-2					5310
K-7					2233
K-8					2294
K-3					8540
Membrane				255753	

Tabela D12. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 3S – 30% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
E-4			12	774	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-5			36	554	
E-6			100	302	
E-3			52,5	323	
H-1			51	59	
H-2			49,5	57	
K-4					6257
K-5					4979
K-6					4953
K-1					12795
K-2					5114
K-7					4015
K-8					3709
K-3					8061
Membrane				272469	

Tabela D13. Dados dos Equipamentos: Processo 1 – 3S – 50% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,9	15		
E-4			12	1097	
E-1			45	2154	
E-2			80	1280	
E-5			36	797	
E-6			100	494	
E-3			52,5	244	
H-1			51	38	
H-2			49,5	35	
K-4					4059
K-5					6975
K-6					6901
K-1					12743
K-2					4865
K-7					5474
K-8					4522
K-3					7332
Membrane				208483	

Tabela D14. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 10% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	1,8	7,4	4,5		
V-2	2,6	10,4	20		
V-1	2,3	9,1	44,5		
V-3	1,6	6,3	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	415	
E-4			12	135	
E-5			36	85	
E-6			100	76	
E-100			51,5	229	
E-1			45	1985	
E-2			80	1024	
E-3			52,5	367	
Reboiler			4	210	
Condenser			4	68	
Booster Pump			51,5		216
K-4					10217
K-5					1490
K-6					1545
K-7					1310
K-8					1218
K-1					12866
K-2					5309
K-3					8540
Membrane				93688	
Absorber	1,9	19,8	51		
Regenerator	1,2	19,8	4		

Tabela D15. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 30% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	2,8	11,4	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	813	
E-4			12	366	
E-5			36	238	
E-6			100	254	
E-100			51,5	1154	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-3			52,5	323	
Reboiler			4	767	
Condenser			4	208	
Booster Pump			51,5		787
K-4					6782
K-5					3996
K-6					4112
K-7					3384
K-8					2660
K-1					12794
K-2					5114
K-3					8060
Membrane				92433	
Absorber	1,8	19,8	51		
Regenerator	2,3	19,8	4		

Tabela D16. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 50% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	2,4	9,6	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,9	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	514	
E-4			12	585	
E-5			36	380	
E-6			100	430	
E-100			51,5	677	
E-1			45	2154	
E-2			80	1280	
E-3			52,5	244	
Reboiler			4	451	
Condenser			4	136	
Booster Pump			51,5		464
K-4					4383
K-5					6369
K-6					6533
K-7					5346
K-8					3969
K-1					12743
K-2					4865
K-3					7331
Membrane				90102	
Absorber	1,5	19,8	51		
Regenerator	1,7	19,8	4		

Tabela D17. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 2S – 10% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m ²)	Potência (kW)
Separator	-	-	-		
V-2	2,6	10,4	20		
V-1	2,3	9,1	44,5		
V-3	1,6	6,3	15		
Lean/Rich Exchanger			-	-	
E-4			12	183	
E-5			36	115	
E-6			100	97	
E-100			-	-	
E-1			45	1985	
E-2			80	1024	
E-3			52,5	367	
H-1			51	72	
Reboiler			-	-	
Condenser			-	-	
Booster Pump			-		-
K-4					9006
K-5					2060
K-6					2140
K-7					1842
K-8					1800
K-1					12866
K-2					5309
K-3					8540
Membrane				177785	
Absorber	-	-	-		
Regenerator	-	-	-		

O *Skid* MP gera a corrente Retentado 2 com 3,1% de CO₂, não necessitando do *Skid* CA para especificar o NG.

MP = *Membrane Permeation*, CA = *Chemical Absorption*, NG = *Natural Gas*

Tabela D17. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 2S – 30% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	2,1	8,3	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	311	
E-4			12	397	
E-5			36	255	
E-6			100	252	
E-100			50	437	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-3			52,5	323	
H-1			51	59	
Reboiler			4	288	
Condenser			4	62	
Booster Pump			50		296
K-4					6820
K-5					4355
K-6					4484
K-7					3728
K-8					3150
K-1					12794
K-2					5114
K-3					8060
Membrane				159889	
Absorber	1,7	19,8	49,5		
Regenerator	1,4	19,8	4		

Tabela D19. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 2S – 50% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	1,8	7,3	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,9	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	214	
E-4			12	604	
E-5			36	390	
E-6			100	423	
E-100			50	293	
E-1			45	2154	
E-2			80	1280	
E-3			52,5	244	
H-1			51	41	
Reboiler			4	194	
Condenser			4	43	
Booster Pump			50		199
K-4					4441
K-5					6586
K-6					6757
K-7					5555
K-8					4308
K-1					12743
K-2					4865
K-3					7331
Membrane				134524	
Absorber	1,4	19,8	49,5		
Regenerator	1,2	19,8	4		

Tabela D20. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 3S – 10% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m ²)	Potência (kW)
V-2	2,6	10,4	20		
V-1	2,3	9,1	44,5		
V-3	1,6	6,3	15		
E-4			12	403	
E-1			45	1985	
E-2			80	1024	
E-5			36	280	
E-6			100	135	
E-3			52,5	367	
H-1			51	72	
H-2			49,5	66	
K-4					8700
K-5					2647
K-6					2659
K-1					12866
K-2					5310
K-7					2233
K-8					2294
K-3					8540
Membrane				255753	

O *Skid* MP gera a corrente Retentado 3 com 1,8% de CO₂, não necessitando do *Skid* CA para especificar o NG.

MP = *Membrane Permeation*, CA = *Chemical Absorption*, NG = *Natural Gas*

Tabela D21. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 3S – 30% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	0,9	3,6	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,5	44,5		
V-3	1,6	6,5	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	382	
E-4			12	426	
E-5			36	272	
E-6			100	258	
E-100			48,5	10	
E-1			45	2054	
E-2			80	1111	
E-3			52,5	323	
H-1			51	59	
H-2			49,5	53	
Reboiler			4	23	
Condenser			4	13	
Booster Pump			48,5		22
K-4					6724
K-5					4697
K-6					4841
K-7					4054
K-8					3558
K-1					12794
K-2					5114
K-3					8060
Membrane				220418	
Absorber	1,6	19,8	48		
Regenerator	1,1	19,8	4		

Tabela D22. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 3S – 50% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	0,8	3,4	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,9	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	116	
E-4			12	620	
E-5			36	400	
E-6			100	419	
E-100			48,5	15	
E-1			45	2154	
E-2			80	1280	
E-3			52,5	244	
H-1			51	41	
H-2			49,5	37	
Reboiler			4	20	
Condenser			4	11	
Booster Pump			48,5		19
K-4					4416
K-5					6780
K-6					6959
K-7					5741
K-8					4589
K-1					12743
K-2					4865
K-3					7331
Membrane				174691	
Absorber	1,3	19,8	48		
Regenerator	1,0	19,8	4		

D.4 – Dimensionamento Referente ao Capítulo 5

Tabela D23. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 44,72% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	2,6	10,5	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	6,8	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	648	
E-4			12	537	
E-5			36	349	
E-6			100	391	
E-100			51,5	898	
E-1			45	2123	
E-2			80	1221	
E-3			52,5	270	
Reboiler			4	598	
Condenser			4	166	
Booster Pump			51,5		614
K-4					5288
K-5					5848
K-6					6003
K-7					4917
K-8					3690
K-1					12751
K-2					4936
K-3					7561
Membrane				90900	
Absorber	1,6	19,8	51		
Regenerator	2,0	19,8	4		

Tabela D24. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 51,01% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	2,3	9,2	4,5		
V-2	2,7	10,8	20		
V-1	2,4	9,7	44,5		
V-3	1,7	7,0	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	456	
E-4			12	607	
E-5			36	394	
E-6			100	448	
E-100			51,5	603	
E-1			45	2160	
E-2			80	1293	
E-3			52,5	238	
Reboiler			4	401	
Condenser			4	120	
Booster Pump			51,5		413
K-4					4145
K-5					6606
K-6					6774
K-7					5542
K-8					4097
K-1					12743
K-2					4852
K-3					7286
Membrane				89878	
Absorber	1,4	19,8	51		
Regenerator	1,6	19,8	4		

Tabela D25. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 58,00% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
Separator	1,4	5,7	4,5		
V-2	2,0	7,9	20		
V-1	1,8	7,3	44,5		
V-3	1,5	5,9	15		
Lean/Rich Exchanger			4,5	113	
E-4			12	378	
E-5			36	245	
E-6			100	284	
E-100			48,5	144	
E-1			45	1233	
E-2			80	786	
E-3			52,5	109	
Reboiler			4	96	
Condenser			4	24	
Booster Pump			51,5		95
K-4					2012
K-5					4108
K-6					4208
K-7					3438
K-8					2496
K-1					7115
K-2					2655
K-3					3858
Membrane				49184	
Absorber	1,1	19,8	51		
Regenerator	1,0	19,8	4		

Tabela D26. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 61,83% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	1,5	5,9	20		
V-1	1,4	5,6	44,5		
V-3	1,3	5,0	15		
E-4			12	134	
E-1			45	1101	
E-2			80	669	
E-5			36	209	
E-6			100	141	
E-3			52,5	55	
K-4					891
K-5					2482
K-6					2445
K-1					4114
K-2					1517
K-7					1903
K-8					1305
K-3					2147
Membrane				27900	

Tabela D27. Dados dos Equipamentos: Processo 2 – 1S – 64,16% de CO₂ no RNG.

Equipamento	D (m)	H (m)	Pressão Máxima (bar)	Área (m²)	Potência (kW)
V-2	1,2	4,7	20		
V-1	1,1	4,5	44,5		
V-3	1,1	4,4	15		
E-4			12	90	
E-1			45	723	
E-2			80	456	
E-5			36	140	
E-6			100	97	
E-3			52,5	33	
K-4					508
K-5					1660
K-6					1635
K-1					2679
K-2					981
K-7					1271
K-8					854
K-3					1360
Membrane				17859	

APÊNDICE E – ANÁLISE ECONÔMICA

E.1 – Resultados Referentes ao Capítulo 4

Tabela E1. CAPEX.

Processo	Configuração	%CO₂ no RNG	CAPEX Total (M\$)	%Skids (DP+C_i)^(a) no CAPEX	%Skid MP no CAPEX	%Skid CA no CAPEX
1	1S	10	264,4	80,4	19,6	0,0
	1S	30	269,9	80,6	19,4	0,0
	1S	50	202,6	85,6	14,4	0,0
	2S	10	274,4	92,1	7,9	0,0
	2S	30	266,1	81,3	18,7	0,0
	2S	50	201,7	85,9	14,1	0,0
	3S	10	285,7	89,3	10,7	0,0
	3S	30	244,9	86,7	13,3	0,0
	3S	50	197,7	87,3	12,7	0,0
2	1S	10	276,1	93,3	4,0	2,7
	1S	30	221,0	89,3	4,9	5,8
	1S	50	190,0	89,7	5,6	4,7
	2S	10	274,4	92,1	7,9	0,0
	2S	30	236,4	88,8	8,1	3,1
	2S	50	193,4	88,8	8,3	2,9
	3S	10	285,7	89,3	10,7	0,0
	3S	30	241,9	87,5	11,0	1,5
	3S	50	196,7	87,8	10,7	1,5

^(a) Letra i indica o número do *Skid* de Compressão (Figura 4.8).

Tabela E2. OPEX.

Processo	Configuração	%CO₂ no RNG	OPEX Total (M\$/ano)	%Skids (DP+Ci)^(a) no OPEX	%Skid MP no OPEX	%Skid CA no OPEX
1	1S	10	56,9	80,7	19,3	0,0
	1S	30	62,4	82,2	17,8	0,0
	1S	50	57,2	89,2	10,8	0,0
	2S	10	45,6	90,1	9,9	0,0
	2S	30	60,8	82,7	17,3	0,0
	2S	50	56,8	89,5	10,5	0,0
	3S	10	49,4	87,1	12,9	0,0
	3S	30	54,2	87,4	12,6	0,0
	3S	50	55,4	90,6	9,4	0,0
2	1S	10	42,9	94,1	5,4	0,5
	1S	30	47,6	93,6	4,8	1,6
	1S	50	51,7	94,8	4,4	0,8
	2S	10	45,6	90,1	9,9	0,0
	2S	30	50,4	91,5	7,9	0,6
	2S	50	53,5	93,4	6,3	0,3
	3S	10	49,4	87,1	12,9	0,0
	3S	30	52,9	89,5	10,4	0,1
	3S	50	55,1	92,0	7,9	0,1

^(a) Letra i indica o número do *Skid* de Compressão (Figura 4.8).

E.2 – Resultados Referentes ao Capítulo 5

Tabela E3. CAPEX.

Caso	CAPEX Total (M\$)	CAPEX Específico 1 (\$/W-NG)	CAPEX Específico 2 (\$/W-NG)	%MP Skid no CAPEX	%CA Skid no CAPEX
Ponto 1	231,4	0,11	0,11	4,6	4,6
Ponto 2	189,8	0,09	0,12	5,6	4,3
Ponto 3	81,5	0,08	0,23	7,1	4,6
Ponto 4	53,8	0,10	0,42	6,1	0,0
Ponto 5	40,6	0,12	0,67	5,2	0,0
Dimensionante	234,6	-	-	4,6	4,5

APÊNDICE F – INDICADORES DE DESEMPENHO

F.1 – Resultados Referentes ao Capítulo 4

Tabela F1. *LCC (\$/GJ-ENG) e Perdas de HC (10^{-2} kJ-IG/kJ-Feed).*

Processo	Configuração	%CO₂ no RNG	LCC (\$/GJ-ENG)	Perdas de HC (10^{-2} kJ-IG/kJ-Feed)
1	1S	10	1,29	17,98
	1S	30	2,07	21,63
	1S	50	2,39	12,78
	2S	10	0,87	6,90
	2S	30	1,89	18,52
	2S	50	2,01	11,92
	3S	10	0,97	9,76
	3S	30	1,34	10,70
	3S	50	1,89	9,82
2	1S	10	0,80	3,71
	1S	30	1,08	3,89
	1S	50	1,63	4,56
	2S	10	0,87	6,80
	2S	30	1,18	6,33
	2S	50	1,73	6,34
	3S	10	0,97	9,76
	3S	30	1,27	8,62
	3S	50	1,83	7,99

Tabela F2. *Footprint* (m²).

Processo	Configuração	%CO₂ no RNG	Footprint Total (m²)	%Skid (DP+Ci)^(a) no Footprint	%Skid MP no Footprint	%Skid CA no Footprint
1	1S	10	2365	45,0	55,0	0,0
	1S	30	2461	46,6	53,4	0,0
	1S	50	1871	61,0	39,0	0,0
	2S	10	1523	64,9	35,1	0,0
	2S	30	2376	47,6	52,4	0,0
	2S	50	1845	61,7	38,3	0,0
	3S	10	1775	57,4	42,6	0,0
	3S	30	1893	57,4	42,6	0,0
	3S	50	1746	64,7	35,3	0,0
2	1S	10	1342	73,0	20,7	6,3
	1S	30	1473	71,5	18,6	9,9
	1S	50	1475	75,7	18,1	6,2
	2S	10	1523	64,9	35,1	0,0
	2S	30	1625	65,9	29,1	5,0
	2S	50	1582	71,3	25,2	3,5
	3S	10	1775	57,4	42,6	0,0
	3S	30	1799	60,4	36,3	3,3
	3S	50	1703	66,8	30,4	2,8

^(a) Letra i indica o número do *Skid* de Compressão (Figura 4.8).

F.2 – Resultados Referentes ao Capítulo 5

Tabela F3. Perdas de HC (10^{-2} kJ-IG/kJ-Feed).

Caso	Perdas de HC	
	(10^{-2} kJ-IG/kJ-Feed)	
Ponto 1		4,41
Ponto 2		4,58
Ponto 3		4,58
Ponto 4		4,47
Ponto 5		4,11

Tabela F4. *Footprint*.

Caso	Footprint Total (m²)	Footprint Específico 1 (m²/MW-NG)	Footprint Específico 2 (m²/MW-NG)	%MP Skid no Footprint	%CA Skid no Footprint
Ponto 1	1493	0,69	0,70	18,0	7,5
Ponto 2	1473	0,73	0,76	18,1	5,7
Ponto 3	946	0,92	1,49	15,4	2,8
Ponto 4	609	1,09	2,72	13,6	0,0
Ponto 5	448	1,27	4,32	11,8	0,0
Dimensionante	1521	-	-	17,7	7,4

APÊNDICE G – PERFIL TEMPORAL DE PRODUÇÃO E DE % CO₂ NO RESERVATÓRIO

Tabela G1. Perfil temporal de vazão e de % de CO₂ no reservatório.

Ano	Produção (MMsm³/d)	% CO₂ no reservatório	% CO₂ no reservatório
		Abordagem 1	Abordagem 2
0	0,00	44,00	44,00
1	6,00	44,72	45,13
2	6,00	46,21	46,24
3	6,00	47,76	47,36
4	6,00	49,36	48,46
5	6,00	51,01	49,56
6	6,00	52,71	50,65
7	5,10	54,32	51,73
8	4,39	55,71	52,81
9	3,82	56,93	53,88
10	3,35	58,00	54,94
11	2,96	58,95	56,00
12	2,64	59,79	57,04
13	2,37	60,54	58,08
14	2,13	61,22	59,12
15	1,93	61,83	60,14
16	1,76	62,38	61,16
17	1,61	62,88	62,16
18	1,48	63,34	63,16
19	1,36	63,77	64,15
20	1,26	64,16	65,14

APÊNDICE H – TRABALHOS PUBLICADOS

- Araújo, O. Q. F., Reis, A. C., de Medeiros, J. L., Nascimento, J. F., Grava, W. M., Musse, A. P. S. Comparative analysis of separation technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields, *J Clean Prod* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.073>.
- Reis, A. C., Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J. L., Nunes, G. C. (2016). Optimal Arrangement of Membrane Permeation and Hybrid Membrane Permeation + Chemical Absorption for Processing Natural Gas Ultra-Rich in Carbon Dioxide. Under Submission to the Journal of Cleaner Production. Ms. Ref. No.: JCLEPRO-D-17-00392
- Reis, A. C., Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J. L., Nunes, G. C. (2016). Optimization of CO₂ Separation by Membrane Permeation from Natural Gas in Floating Production Storage and Offloading (FPSO) Platforms. SDEWES-2016.0256, Proceedings of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES-2016, Lisboa, Portugal.
- Reis, A. C., Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J. L., Nunes, G. C. (2016). Análise Técnica de Processos de Captura de CO₂ de Gás Natural em Plataforma *Offshore*. IBP1090_16, Apresentado na Rio Oil & Gas-2016, Rio de Janeiro, Brasil.
- Reis, A. C., Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J. L., Nunes, G. C. (2014). Análise de Processos de Recuperação de Líquidos de Gás Natural com Reimjeção de CO₂. IBP1541_14, Apresentado na Rio Oil & Gas-2014, Rio de Janeiro, Brasil.

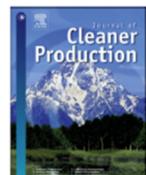
ARTICLE IN PRESS

Journal of Cleaner Production xxx (2016) 1–11



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro

Comparative analysis of separation technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo ^{a,*}, Alessandra de Carvalho Reis ^a,
 José Luiz de Medeiros ^a, Jailton Ferreira do Nascimento ^b, Wilson Mantovani Grava ^b,
 Ana Paula Santana Musse ^b

^a Federal University of Rio de Janeiro, Brazil^b PETROBRAS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 February 2016

Received in revised form

11 June 2016

Accepted 12 June 2016

Available online xxx

Keywords:

Ultra-deepwater
 CO₂ separation
 Offshore CO₂-EOR
 FPSO
 Chemical absorption

ABSTRACT

Offshore oil production in ultra-deepwater, with associated natural gas showing high carbon dioxide content and high gas to oil ratio, poses stringent constraints to upstream gas processing technologies. Under such circumstances, oil and gas are processed in Floating Production Storage and Offloading rigs, whose topside facilities are limited in terms of weight and footprint of equipment. Energy demands, supplied by on-site generation, also reduce the availability of space and weight to oil and gas processing. This work evaluates carbon dioxide separation alternatives applicable to this challenging scenario in terms of technical, economic and environmental aspects, considering early enhanced oil recovery as the destination of carbon dioxide. The Brazilian Pre-Salt fields are used as case study due to their unusual high capacity gas processing on the production topside, a consequence of the high gas to oil ratio and carbon dioxide content. The set of studied carbon dioxide separation technologies encompasses membrane permeation, chemical absorption by aqueous methyl diethanolamine with piperazine, physical absorption with propylene carbonate and hybrid variants physical absorption and membranes, membranes and chemical absorption, and two stages membrane, technically assessed by process simulation. Due to the continuous injection of carbon dioxide to enhanced oil recovery, the reservoir content of carbon dioxide increases along production life-cycle, which means that the performances of technologies have to be compared under short-term, mid-term and long-term carbon dioxide content in the associated gas, respectively, of 10%, 30% and 50% (mol), for gas production of 6 million sm³/d. Chemical absorption exhibits the lowest hydrocarbon losses and the lowest specific electric power consumption at the expense of the highest footprint, for all investigated scenarios. The lowest life-cycle costs are for chemical absorption and two stages membrane, respectively \$0.57 and \$0.46 million/GJ of exported gas, while the largest cost belongs to the hybrid membrane and chemical absorption (\$1.78 million/GJ of exported gas). Chemical absorption holds the lowest carbon dioxide emission per ton of injected carbon dioxide (0.15 t/t), seconded by membrane permeation (0.19 t/t). Hybrid membrane and chemical absorption inherits the small footprint of membrane permeation and, despite its highest life-cycle cost, is recommended for flexibility reasons due to increasing carbon dioxide content in the reservoir life-time in cases of ultra-deepwater fields with high gas to oil ratio, high carbon dioxide content and early carbon dioxide enhanced oil recovery. Contrarily to the widely acceptance of membrane permeation as a leading small footprint solution, the overall performance analysis, under the adopted premises, remarkably favors chemical absorption.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Offshore exploration and production (E&P) of oil and gas is moving from shallow waters (depth < 200 m) to deep waters (200 m < depth < 1500 m) and ultra-deep waters (depth > 1500 m).

* Corresponding author.

E-mail addresses: ofelia@eq.ufrj.br (O.Q.F. Araújo), alessandracr@eq.ufrj.br (A.C. Reis), jlm@eq.ufrj.br (J.L. de Medeiros), jfer@petrobras.com.br (J.F. Nascimento), wilson.grava@petrobras.com.br (W.M. Grava), anamusse@petrobras.com.br (A.P.S. Musse).

Optimal Arrangement of Membrane Permeation and Hybrid Membrane Permeation + Chemical Absorption for Processing Natural Gas Ultra-Rich in Carbon Dioxide

5 Alessandra de Carvalho Reis^a, José Luiz de Medeiros^a, Giovani Cavalcanti Nunes^b, Ofélia de
6 Queiroz Fernandes Araújo^{a,1}

^aFederal University of Rio de Janeiro

^b Fluid Metering and Processing Management, PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brazil

Email: alessandracr@eq.ufrj.br, jlm@eq.ufrj.br, ofelia@eq.ufrj.br,
e-mail: giovanicn@petrobras.com.br

13 Abstract

Water depths in oil and gas exploration and production (E&P) are moving from shallow offshore to deepwater and ultra-deepwaters (UDW). Floating Production Storage and Offloading (FPSO) platforms are preferred in such frontier offshore regions. However, processing natural gas (NG) in UDW is a particular challenge in FPSO design, limited in area and weight of processing equipment. Oil reserves presenting high Gas to Oil Ratio ($GOR > 250 \text{ m}^3/\text{m}^3$) and associated gas exhibiting high CO_2 content pose additional challenges due to the considerable impact in the required deck area by the gas plant. Among other NG processing operations, removal of CO_2 is required to meet sale gas specification and, in order to avoid emissions as well as to increase oil production, CO_2 is destined as injection gas (IG) in Enhanced Oil Recovery ($\text{CO}_2\text{-EOR}$). Although membrane permeation modules are well suited for FPSO, in the production lifetime $\text{CO}_2\text{-EOR}$ creates a changing operation scenario as it increases CO_2 content in the reservoir. In this scenario, this work optimizes the module arrangements and operational conditions using NL programming framework aiming to optimize total membrane area for minimum footprint and weight of the MP modules, with either CO_2 concentration constraint in the treated NG (<3%mol in NG, Type 1 Constraint) or methane

¹ Corresponding author. Email address: ofelia@eq.ufrj.br (Ofelia Araujo). Tel.: +55(21)3938-7637.

Optimization of CO₂ Separation by Membrane Permeation from Natural Gas in Floating Production Storage and Offloading (FPSO) Platforms

Alessandra de Carvalho Reis*

Chemical Engineering Department

Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: alessandracr@eq.ufpj.br

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

Chemical Engineering Department

Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: ofelia@eq.ufpj.br

José Luiz de Medeiros

Chemical Engineering Department

Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: jlm@eq.ufpj.br

Giovani Cavalcanti Nunes

Fluid Metering and Processing Management

PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brazil

e-mail: giovanicn@petrobras.com.br

ABSTRACT

Water depths in oil and gas exploration and production (E&P) are moving from shallow offshore to deepwater and ultra-deepwaters (UDW). Floating Production Storage and Offloading (FPSO) platforms are preferred in such frontier offshore regions. However, processing natural gas (NG) in UDW is a particular challenge in FPSO design, which is limited in area and weight of processing equipment. Oil reserves presenting high gas to oil ratio (GOR > 250 sm³/m³) and associated gas exhibiting high CO₂ content face additional challenges due to the considerable impact in the required deck area by the gas plant. Among other NG processing operations, removal of CO₂ is required to meet sale gas specification and to avoid emissions as well as increase oil production. CO₂ is largely destined to Enhanced Oil Recovery (CO₂-EOR), considered a sequestration option as ~60% of the injected CO₂ remains in the reservoir, contributing to the sustainability of UDW E&P. However, CO₂-EOR, in the production lifetime, creates a changing scenario as it increases CO₂ content in the reservoir. In this context, Membrane Permeation (MP) modules for separating CO₂ offer advantages over conventional separation technologies for NG upgrading, mainly the easiness to scale up due to their modular nature. Hence, by connecting several membrane modules, it is possible to promptly adapt the equipment to changing flow rates and compositions. Furthermore, at remote locations, membranes offer simple operation, easy maintenance and small footprint and weight compared to alternative CO₂ separation technologies. As a result of these advantages, MP becomes a leading CO₂ separation technology in UDW E&P. Hence, the arrangement of MP modules with varying CO₂ content and gas flow rates, with footprint and

* Corresponding author. Email address: alessandracr@eq.ufpj.br (Alessandra Reis). Tel.: +55(21)3938-7637.



24-27 de outubro de 2016
Riocentro | Rio de Janeiro - Brasil



IBP1090_16
ANÁLISE TÉCNICA DE PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM PLATAFORMA OFFSHORE

Alessandra de Carvalho Reis¹,
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo²,
José Luiz de Medeiros³, Giovani Cavalcanti Nunes⁴

IBP1090_16

ANÁLISE TÉCNICA DE PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂ DE GÁS NATURAL EM PLATAFORMA OFFSHORE

Copyright 2016, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na Rio Oil & Gas Expo and Conference 2016, realizado no período de 24 a 27 de outubro de 2016, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2016*.

Resumo

A produção de petróleo na camada do Pré-Sal está relacionada a grandes volumes de gás associado com altos teores de CO₂. Entretanto, de acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a porcentagem de CO₂ no gás natural (GN) a ser comercializado no Brasil deve ser inferior a 3%. Sendo assim, o CO₂ deve ser removido do GN, bem como ter uma destinação adequada. Dentre as tecnologias de captura de CO₂, o processo de permeação em membranas (PM) se destaca em ambiente *offshore*, pois além de ser capaz de processar cargas com alto teor de CO₂, apresenta modularidade e demanda menores áreas. Neste contexto, a reinjeção nos reservatórios das correntes ricas em CO₂, geradas nesse processo de separação, se mostra uma opção atrativa, pois, além de oferecer um destino ao CO₂, aumenta a recuperação de petróleo (EOR). Este cenário promove um perfil temporal crescente da porcentagem de CO₂ no GN produzido, que motiva o estudo do desempenho de duas configurações de processamento de GN *offshore* utilizando PM como tecnologia de captura de CO₂. São consideradas duas configurações: (i) EPMSR – dois estágios PM seriados pelo retentado, com permeados unidos e despachados como produto rico em CO₂ em baixa pressão; (ii) EPMSP – dois com estágios PM seriados pelo permeado exigindo uma estrutura mais complexa com recompressão do permeado do primeiro estágio. A metodologia de análise fundamenta-se na comparação de desempenho dessas configurações frente a sete cargas com composições crescentes em CO₂ empregando simulação de processo ((HYSYS, ASPENTECH Inc). A alternativa de processo EPMSR mostra maior resiliência frente às variações impostas.

Abstract

Oil production in the Pre-Salt layer is related to large volumes of CO₂ rich associated gas. However, according to the standards defined by Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), the CO₂ content of natural gas (NG) distributed in Brazil must be lower than 3%. Hence, CO₂ must be removed from NG and also appropriately allocated. Membrane permeation (MP) process stands out in the offshore environment among other CO₂ capture technologies, due to the fact of being capable to process CO₂ rich feeds, having modularity and being less demanding in terms of area. In this context, the reinjection of CO₂ rich streams, generated in the separation process, back into the reservoirs is an interesting option, since not only it properly allocates CO₂, but also acts to enhance oil recovery (EOR). This scenario implies an increasing temporal profile regarding CO₂ content in produced NG. Thus, the objective of this work is to study the performance of two NG offshore processing arrangements using MP as CO₂ capture technology. Basically, two MP process concepts are considered: (i) RSMPS, with two MP stages serialized by retentate, and connected permeates exiting the process as low pressure CO₂ rich product; (ii) PSMPS, with two MP stages serialized by permeate, demanding a more complex structure with recompression of permeate from the first stage. The

¹ Engenheira Química, Doutoranda – UFRJ

² PhD, Professora – UFRJ

³ DSc, Professor – UFRJ

⁴ PhD, Gerente de Processamento e Medição de Fluidos – PETROBRAS



IBP1541_14

ANÁLISE DE PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE LÍQUIDOS DE GÁS NATURAL COM REINJEÇÃO DE CO₂

Alessandra de Carvalho Reis¹, José Luiz de Medeiros², Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo³, Giovani Cavalcanti Nunes⁴

Copyright 2014, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na **Rio Oil & Gas Expo and Conference 2014**, realizado no período de 15 a 18 de setembro de 2014, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da **Rio Oil & Gas Expo and Conference 2014**.

Resumo

A produção de petróleo na camada do Pré-Sal está associada a grandes volumes de gás natural (GN) com altas concentrações de dióxido de carbono (CO₂). De acordo com as normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a porcentagem máxima de CO₂ permitida na corrente de comercialização de GN é de 3%. Sendo assim, esse gás deve ser removido do GN a ser tratado, bem como ter uma destinação final adequada. Nesse contexto, a reinjeção de correntes ricas em CO₂ em reservatórios se apresenta como uma solução interessante, pois além de armazenar o CO₂, atua na recuperação avançada de petróleo, que por sua vez é produzido com porcentagem ainda maior em CO₂. Neste trabalho, foram estudados dois processos que utilizam membranas como tecnologia de captura de CO₂ e ambos geram três correntes: a de exportação de GN, a de líquidos de gás natural (LGN) e a rica em CO₂. A diferença entre os processos está na adição de LGN na corrente de exportação de GN, com a finalidade de aumentar o poder calorífico desse gás. A metodologia de análise fundamentou-se em simulação das alternativas de processo realizadas no ambiente de simulação ASPEN HYSYS. Essa metodologia foi aplicada às

Abstract

Oil production in the pre-salt layer is associated with large volumes of Natural Gas (NG) with high concentration of carbon dioxide (CO₂). According to regulations established by Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), the maximum percentage of allowable CO₂ in commercialized NG is 3%. Therefore, this gas must be removed from the NG to be treated, as well as having an adequate destination. In this context, the reinjection of streams with high concentration of CO₂ is presented as an interesting solution, because, besides storing CO₂, it acts in advanced recovery of oil that is, in turn, produced with an even higher concentration of CO₂. In this work, two processes that use membranes as means of capturing CO₂ have been studied and both generate three streams: one comprising commercialized NG, other comprising natural gas liquids (NGL) and a last one rich in CO₂. The difference among processes resides in the addition of NGL in the commercialized NG stream, with the objective of raising its calorific value. The methodology of analysis was based on simulating the process alternatives in ASPEN HYSYS simulation environment. This methodology was applied to the two configurations, under five feed streams with rising concentration of CO₂.

¹ Engenheira Química, Doutoranda – UFRJ

² DSc, Professor – UFRJ

³ PhD, Professora – UFRJ

⁴ PhD, Gerente de Processamento e Medição de Fluídos – PETROBRAS