



Camila Campos Marin Rocha

**Análise Termodinâmica da Captura e Reinjeção de
CO₂ no Processamento de Gás Natural em uma
Instalação de Produção de Petróleo *Offshore***

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. José Alberto dos Reis Parise
Co-orientador: Prof. Wilson Mantovani Grava

Rio de Janeiro
Setembro de 2015



Camila Campos Marin Rocha

**Análise Termodinâmica da Captura e Reinjeção de
CO₂ no Processamento de Gás Natural em uma
Instalação de Produção de Petróleo *Offshore***

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Mecânica
da PUC-Rio como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Mecânica. Aprovada pela
Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Alberto dos Reis Parise

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Wilson Mantovani Grava

Co-orientador

Petróleo Brasileiro S.A.

Prof. Sérgio Leal Braga,

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Ivan Fábio Mota de Menezes

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

João Luiz Ponce Maia

Petróleo Brasileiro S.A.

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de setembro de 2015.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Camila Campos Marin Rocha

Graduada em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de São Carlos. Pós graduada *lato sensu* em Gerenciamento de Projetos pela FIA-USP e em Engenharia de Petróleo pelo CCE PUC-Rio. Atualmente trabalha na empresa Petróleo Brasileiro S.A, na área de Exploração e Produção – E&P.

Ficha Catalográfica

Rocha, Camila Campos Marin

Análise termodinâmica da captura e reinjeção de CO₂ no processamento de gás natural em uma instalação de produção de petróleo offshore / Camila Campos Marin Rocha ; orientador: José Alberto dos Reis Parise ; co-orientador: Wilson Mantovani Grava. – 2015.

139 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2015.

Inclui bibliografia

CDD: 621

Dedico esta dissertação às minhas filhas Marcela e
“irmãzinha” pela inspiração e ao meu marido, pela
paciência e compreensão que teve comigo, ao
longo desta jornada.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus.

Agradeço também, à Petrobras e seu corpo técnico, pela oportunidade de concluir este mestrado.

Ao meu orientador, José Alberto dos Reis Parise, pela paciência e atenção.

Ao meu co-orientador, Wilson Mantovani Grava, pelo entusiasmo e dedicação.

E à minha família, pelo incentivo e compreensão.

Resumo

Rocha, Camila Campos Marin; Parise, José Alberto dos Reis; Grava, Wilson Mantovani. **Análise Termodinâmica da Captura e Reinjeção de CO₂ no Processamento de Gás Natural em uma Instalação de Produção de Petróleo Offshore.** Rio de Janeiro, 2015. 139p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho apresenta uma análise termodinâmica dos processos de captura e reinjeção de CO₂, que se tornaram indispensáveis à produção de óleo e gás nas instalações de petróleo *offshore* no Brasil desde o início do desenvolvimento dos campos do pré-sal. O petróleo dos reservatórios da camada pré-sal da Bacia de Santos apresenta uma particularidade importante, quando comparado com o petróleo dos campos pós-sal do Brasil. A composição do gás natural do pré-sal apresenta grande teor de CO₂, podendo ultrapassar 15%, enquanto que a composição típica do gás natural dos campos pós-sal apresenta teor de CO₂ abaixo de 1%. Isto exige que equipamentos e operações de processamento do petróleo sejam mais complexos, pois devem ser capazes de: (i) separar o CO₂ do gás produzido, (ii) comprimir as correntes de CO₂ e de gás natural com baixo teor de CO₂ e enviá-las para seus diversos destinos (reinjeção, *gas lift*, exportação etc.). Consequentemente, com a introdução destes novos processos para captura e injeção do CO₂, houve aumento da demanda energética nestas unidades. Este trabalho visa estudar os processos envolvidos na captura e reinjeção de CO₂, uma vez que utilizam novas técnicas e tecnologias pouco divulgadas na literatura acadêmica. Busca, também, contribuir para o cálculo do consumo adicional energético nas plataformas de produção de petróleo *offshore*, tipo FPSO, devido à inclusão da captura e reinjeção de CO₂. E, por último, apresenta uma breve análise do impacto ambiental que tais processos podem causar, considerando a emissão de poluentes atmosféricos, como CO₂ e CH₄, principalmente.

Palavras-chave

Captura de CO₂; membrana; plataforma de produção de óleo e gás *offshore*; processamento de gás; consumo energético; análise ambiental.

Abstract

Rocha, Camila Campos Marin; Parise, José Alberto dos Reis (Advisor); Grava, Wilson Mantovani (Co-Advisor). **Thermodynamics analysis for CO₂ capture and reinjection from gas processing in an offshore oil and gas production platform**. Rio de Janeiro, 2015. 139p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work presents a thermodynamic analysis of carbon dioxide (CO₂) capture and reinjection processes, which have become indispensable for oil and gas production, particularly in the Brazilian offshore pre-salt fields. In comparison to the Brazilian post-salt reservoir, the petroleum from the Santos Basin pre-salt reservoir has a much larger CO₂ content, which can exceed 15%, as opposed to less than 1% in the post-salt case. This peculiarity demands more complex operational equipment and processes that: (i) separate the CO₂ from the produced gas; (ii) compress both the CO₂ and low content CO₂ natural gas streams and (iii) direct them to their subsequent destinations (reinjection, gas lift, exportation etc.). Consequently, these new capture and injection processes increase the energy demand on these production units. The present study aims to describe the processes involved in the CO₂ capture and reinjection, since there is a lack of references in the literature about these new techniques and technology. Furthermore, it contributes to the evaluation of the additional energy consumption of an offshore Floating, Production, Storage and Offloading unit (FPSO), due to the inclusion of processes related to the capture and reinjection of CO₂. Finally, a brief analysis is made on the environmental impact from these processes, considering the additional emission of atmospheric pollutants such as CO₂ and CH₄.

Keywords

CO₂ capture; membrane; offshore oil and gas production platform; gas processing; energy consumption; environmental analysis.

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Justificativa	18
1.2. Objetivo	20
1.3. Legislação Ambiental	20
2. Conceitos Básicos	23
2.1. Petróleo	23
2.2. Gás Natural	23
2.3. Dióxido de Carbono (CO ₂)	25
2.4. Emissão de gases de efeito estufa (GEE)	26
2.4.1 Potenciais de aquecimento global – GWP	29
2.5. Análise Exergética	30
2.6. FPSO - <i>Floating Production Storage and Offloading</i>	32
2.7. CCS - <i>Carbon Capture and Storage</i>	35
2.8. Membrana para captura de CO ₂	44
3. Revisão Bibliográfica	46
4. Descrição do Sistema	66
4.1. Sistema de compressão de gás	68
4.2. Desidratação – Peneira Molecular	70
4.3. Ajuste de ponto de orvalho – <i>Dew point</i>	71
4.4. Captura de CO ₂ – Membrana	71
5. Análise energética em uma unidade de produção <i>offshore</i>	72
5.1. Modelo matemático	73
5.1.1. Membranas	73
5.1.2. Compressores	76
5.1.3. Parâmetros de Desempenho	84
5.1.4. Propriedades Termodinâmicas	85
5.2. Análise Exergética	85

5.3. Análise de Impacto Ambiental	89
6. Resultados	100
7. Conclusão e recomendações	108
8. Referências Bibliográficas	111
Apêndices	119

Lista de tabelas

Tabela 1: Oferta de energia renovável e não renovável no Brasil	15, 16
Tabela 2: Produção, reinjeção, queima, perda e consumo próprio do gás natural no Brasil	19
Tabela 3: Especificação do Gás Natural	22
Tabela 4: <i>GWP</i> de Gases do Efeito Estufa	30
Tabela 5: Lacunas na referência bibliográfica.	50, 51
Tabela 6: Diferentes tecnologias de separação de CO ₂ /CH ₄	53
Tabela 7: Comparação dos tipos de membrana	60
Tabela 8: Condições termodinâmicas da corrente de gás natural de alimentação	74
Tabela 9: Fatores de emissão de CH ₄ e de N ₂ O nos aquecedores, caldeiras, turbocompressores e <i>flare</i>	93
Tabela 10: Composição molar das correntes de gás no Cenário Base	100
Tabela 11: Composição molar das correntes de gás no Cenário 1	100
Tabela 12: Composição molar das correntes de gás no Cenário 2	101
Tabela 13: Consumo energético adicional devido aos compressores de CO ₂ e reinjeção	102
Tabela 14: Irreversibilidade e eficiência da membrana e dos compressores	102
Tabela 15: Emissões de CO ₂ , CH ₄ , N ₂ O nos aquecedores, caldeiras, turbogeradores, turbocompressores e no <i>flare</i> e a emissão CO ₂ equivalente	103, 104
Tabela 16: Dados do Relatório de Sustentabilidade da Petrobras	109

Lista de figuras

Figura 1: Esquema de uma instalação de produção <i>offshore</i>	33
Figura 2: Figura esquemática das aplicações de CCS.	37
Figura 3: Método de Pós-Combustão	38
Figura 4: Método de Pré-Combustão	39
Figura 5: Processo de Oxi-combustão	39
Figura 6: Tecnologia de membranas para separação de CO ₂	45
Figura 7: Efeito da vazão volumétrica e da composição do gás escolha das tecnologias de separação dos gases.	52
Figura 8: Morfologia das membranas	57
Figura 9: Esquema de membrana composta	57
Figura 10: Classificação das membranas	58
Figura 11: Método de Robeson para comparação do desempenho de membranas	59
Figura 12: Esquema e fotos de módulo cilíndrico com fibras ocas	59
Figura 13: Esquema e fotos de módulo plano em espiral	60
Figura 14: Gráfico da mudança no envelope de fases do CO ₂	64
Figura 15: Esquema do processamento de gás em uma instalação de produção <i>offshore</i>	68
Figura 16: Fluxos energéticos do processamento de gás num FPSO	72
Figura 17: Fluxos energéticos detalhados do processamento de gás num FPSO.	73
Figura 18: <i>Template</i> do simulador de separação de gases via permeação em membranas em Excel	75
Figura 19: <i>Template</i> do programa REFPROP para cálculo das propriedades termodinâmicas	76
Figura 20: Curva de pressão de descarga do estágio 1 do compressor de CO ₂	77
Figura 21: Curva da eficiência politrópica do estágio 1	

do compressor de CO ₂	77
Figura 22: Curva da potência do estágio 1 do compressor de CO ₂	78
Figura 23: Curva da pressão de descarga do estágio 2 do compressor de CO ₂	78
Figura 24: Curva da eficiência politrópica do estágio 2 do compressor de CO ₂	79
Figura 25: Curva da potência do estágio 2 do compressor de CO ₂	79
Figura 26: Curva da pressão de descarga do estágio 3 do compressor de CO ₂	80
Figura 27: Curva da eficiência politrópica do estágio 3 do compressor de CO ₂	80
Figura 28: Curva da potência do estágio 3 do compressor de CO ₂	81
Figura 29: Curva da pressão de descarga do estágio 4 do compressor de CO ₂	81
Figura 30: Curva da eficiência politrópica do estágio 4 do compressor de CO ₂	82
Figura 31: Curva da potência do estágio 4 do compressor de CO ₂	82
Figura 32: Curva da pressão de descarga do compressor de reinjeção	83
Figura 33: Curva da eficiência politrópica do compressor de reinjeção	83
Figura 34: Curva da eficiência politrópica do compressor de reinjeção	84
Figura 35: Fluxos exergéticos do processamento de gás num FPSO.	86

Lista de abreviaturas e siglas

$\alpha_{i/j}$	Seletividade da membrana
API	American Petroleum Institute
CCS	Carbon Capture and Storage
D	Coeficiente de difusão
ϵ	Exergia
ϵ_k	Exergia cinética
ϵ_p	Exergia potencial
ϵ_f	Exergia física
ϵ_0	Exergia química
\dot{E}_Q	Taxa de transferência de calor
\dot{E}_W	Taxa de realização de trabalho
E_{CH_4}	Massa da emissão de CH ₄
E_{CO_2}	Massa da emissão de CO ₂
E_{N_2O}	Massa da emissão de N ₂ O
EOR	Enhanced Oil Recovery (recuperação avançada de óleo)
EF	Fator de emissão
FC	Consumo de combustível
GE	Geração de eletricidade
GEE	Gás de efeito estufa
H	Entalpia
H ₀	Entalpia no estado morto
HV	Poder calorífico
\dot{I}	Irreversibilidade
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
j	Vazão volumétrica
k	Razão entre calores específicos
K	Coeficiente de solubilidade do gás
l	Espessura da membrana
\dot{m}_e	Fluxo de massa na entrada do sistema

\dot{m}_s	Fluxo de massa na saída do sistema
MDEA	Metildietanolamina
MW	Massa molar
η_p	Eficiência politrópica
n	Expoente politrópico
P_i	permeabilidade de um componente em um polímero
p_{i_0}	Pressão parcial do componente i na alimentação
p_{i_l}	Pressão parcial do componente i no permeado
P_d	Pressão de descarga
P_s	Pressão de sucção
\dot{Q}	Transferência de calor do/para o sistema
R	Constante universal dos gases
S	Entropia
S_0	Entropia no estado morto
T	Temperatura
T_0	Temperatura no estado morto
TC	Turbocompressores
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change
UPGN	Unidade de Processamento do Gás Natural
UTG	Unidade de Tratamento de Gás
V_C	Vazão volumétrica do gás no compressor de CO ₂
V_R	Vazão volumétrica do gás no compressor de reinjeção
v_d	Volume específico de descarga
v_s	Volume específico de sucção
VF	Volume de combustível queimado
\dot{W}	Trabalho
X	Coeficiente estequiométrico

1. Introdução

O relatório de Mudanças Climáticas divulgado pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) em abril de 2014 revela que as emissões globais de gases de efeito estufa aumentaram mais na última década (2000 a 2010) do que nas três décadas anteriores (1970 a 2000), apesar do crescimento de políticas destinadas à redução das emissões. O CO₂ é um dos principais gases do efeito estufa, e está contribuindo para o aumento da temperatura global e para várias outras mudanças climáticas.

Em 2007 o IPCC definiu três rotas distintas com o objetivo de reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa: (i) redução das emissões através do aumento da eficiência energética das fontes consumidoras e de alterações em padrões de consumo; (ii) uso de fontes renováveis para substituição energética; (iii) captura e sequestro de carbono (CCS).

Para conseguir aumentar a eficiência energética, rota (i), é necessário investir em desenvolvimento tecnológico e equipamentos mais eficientes, além de promover mudanças culturais, o que requer, ao menos, médio prazo para se obter resultados significativos.

Já a utilização de fontes renováveis para substituição energética seria a estratégia mais promissora, porém, de longo prazo, para a redução das emissões de CO₂. Os dados da oferta interna de energia renovável e não renovável no Brasil não sinalizam a substituição, por isso, deve-se considerar esta estratégia como sendo de longo prazo. Os dados da tabela 1, extraídos do IBP (2015) apresentam a oferta de energia nos anos de 1970, 1980, 1990, 2000 e de 2010 a 2013.

Tabela 1: Oferta de energia renovável e não renovável no Brasil (Fonte: IBP, 2015)

Medida (mil tep)	1970	1980	1990	2000
Energia não renovável	27.858	62.387	72.281	111.804
Energia renovável	39.088	52.286	69.702	78.239
Total	66.946	114.673	141.983	190.043

Medida (mil tep)	2010	2011	2012	2013
Energia não renovável	147.569	152.529	163.586	174.665
Energia renovável	121.227	119.809	119.825	121.550
Total	268.796	272.338	283.411	296.215

No que diz respeito à rota (ii), até a década de 70 (mais especificamente, 1973) o Brasil ofertava mais energia renovável que não-renovável. Os principais produtos eram a lenha e o carvão vegetal. A partir de 1974 houve uma inversão na oferta de energia, e os derivados de petróleo se tornaram a principal fonte energética no país – e símbolo de progresso humano.

Do início da década até 2013 a oferta de energia não-renovável cresceu, em média, 6% ao ano, enquanto a energia renovável teve um crescimento anual de menos de 0,1% em média. Os dados, por ano e por produto, além de gráfico ilustrativo, podem ser consultados no apêndice A.

A terceira rota, definida pelo processo de separação, transporte e armazenamento do CO₂, conhecido como CCS, possui aplicabilidade para o dióxido de carbono produzido com os hidrocarbonetos do pré-sal.

O petróleo dos reservatórios da camada pré-sal da Bacia de Santos apresenta uma particularidade importante, quando comparado com o petróleo dos campos pós-sal do Brasil. A composição do gás natural do pré-sal apresenta grande teor de CO₂, podendo ultrapassar 15%, enquanto que a composição típica do gás natural dos campos pós-sal apresenta teor de CO₂ abaixo de 1%. Esta peculiaridade exige que os equipamentos e as operações de processamento do petróleo do pré-sal sejam mais complexos que os equipamentos e processos de produção do pós-sal. E, à medida que aumenta a complexidade nas instalações de produção de petróleo, suas emissões de CO₂ e demais impactos ambientais aumentam.

Para melhor contextualizar o trabalho, é interessante conhecer a origem desta área denominada pré-sal. A estrutura foi criada há 160 milhões de anos, quando se iniciou a separação do supercontinente Gondwana em dois novos continentes - África e América do Sul. Na separação, foram criadas as condições para a deposição de sedimentos entre os dois continentes, a água do mar começou a preencher o espaço, e assim foi criado um ambiente de baixa energia e alta

salinidade, propício para o crescimento de colônia de bactérias especiais como os estromatólitos. A secreção destes microrganismos e a precipitação dos sais de carbonato possibilitaram a criação dos reservatórios carbonáticos, nos quais se encontram os hidrocarbonetos da camada do pré-sal. A camada de sal foi depositada durante o processo de abertura do oceano Atlântico, após a quebra do Gondwana.

Esta área representa um cenário desafiador para a indústria petrolífera: águas ultra profundas (mais de 2.000 metros), camada espessa de sal (mais de 2000 metros), reservatórios de carbonato profundos (mais de 5.000 metros), alta razão gás-óleo, chamada de RGO, teor de CO₂ elevado e localização à cerca de 300 km da costa. Para viabilizar o desenvolvimento destas reservas, diversos desafios tecnológicos, ambientais e econômicos têm sido enfrentados.

Estes desafios permeiam praticamente todas as disciplinas técnicas que envolvem um projeto de exploração e desenvolvimento da produção de petróleo. Segundo Beltrão *et al.* (2009), tais desafios podem ser divididos em:

i) Tecnologia de Poços: a espessa camada de sal que promove condições favoráveis para o trapeamento dos hidrocarbonetos oferece, em contrapartida, uma extensa lista de problemas operacionais para construção dos poços, como maior dificuldade de perfuração de poços direcionais, comprometimento da qualidade da cimentação e risco de colapso dos revestimentos.

ii) Engenharia de Reservatório: o conhecimento das propriedades dos reservatórios do pré-sal ainda é incipiente, e o maior desafio é a construção de modelos, projeções e previsões com os dados disponíveis.

iii) Garantia de Escoamento: a formação de parafinas e hidratos é preocupante, o que tem levado à análise da possibilidade da injeção de produtos químicos para evitar esses possíveis riscos.

iv) Seleção de Materiais e Controle de Corrosão: nas áreas do pré-sal foi constatada a presença de contaminantes, principalmente de CO₂, no fluido produzido. A ocorrência de dióxido de carbono na presença de água produz ácido carbônico (H₂CO₃), o qual reduz o pH do ambiente, causando corrosão. Para os materiais de poços e linhas submarinas, as condições de pressão e concentração de CO₂ indicam a necessidade de se utilizar metalurgia especial.

v) Unidades de Produção: a existência de contaminantes no óleo do pré-sal – CO₂, água e H₂S - demanda o uso de facilidades para remoção que não são

comumente utilizadas nas instalações de produção de petróleo *offshore*. Para a remoção do CO₂ existem algumas alternativas disponíveis. A seleção da melhor tecnologia depende da concentração de CO₂ no fluido produzido. Em plantas *offshore*, é comum a utilização de aminas para a separação do CO₂, porém para teores de CO₂ elevados, como os encontrados no pré-sal, seriam necessárias plantas com grandes dimensões a serem utilizadas nas instalações de produção e consumo de energia bastante elevado, uma vez que o tamanho da planta e o consumo energético são diretamente proporcionais à quantidade de CO₂ a ser removida. O uso de membranas para a remoção do dióxido de carbono é mais eficiente para grandes concentrações de CO₂ além ser uma planta mais compacta quando comparada com as plantas de amina.

Entretanto, com a introdução de novos processos para captura e injeção do CO₂ o consumo de energia aumenta significativamente.

O presente trabalho busca estimar o aumento de consumo energético de uma instalação *offshore* decorrente da inclusão dos processos envolvidos na captura e reinjeção do CO₂. Tal estimativa será feita mediante análise energética dos novos processos introduzidos por causa do CO₂.

1.1. Justificativa

As instalações de produção de petróleo demandam energia para poder separar, comprimir, tratar, transferir e descartar o óleo, o gás e a água. Isso significa que nem todo volume de gás natural produzido numa unidade de produção de petróleo chega ao consumidor. Uma fração deste gás é utilizada como combustível da própria instalação, para geração de energia. Outra parte pode ser ventilada ou queimada, durante o comissionamento dos equipamentos. Além disso, há a parcela de gás que é usada para reinjeção e outra, para *gas lift*.

Segundo a ANP (2015), entre 2000 e 2014, a produção de gás natural no Brasil cresceu 140,1% enquanto que o consumo próprio do gás aumentou 140,6%, ou seja, as taxas de crescimento da produção e do consumo próprio foram quase iguais. Os números absolutos de produção e consumo próprio podem ser consultados na tabela a seguir. E no apêndice A, estes dados estão detalhados por mês.

Tabela 2: Produção, reinjeção, queima, perda e consumo próprio do gás natural no Brasil (Fonte: ANP, 2015)

(MM m ³)	2000	2005	2010	2014
Produção	13.282,88	17.699,20	22.938,45	31.894,87
Reinjeção	2.728,57	2.985,66	4.572,39	5.739,69
Queima e perda	2.370,64	2.474,44	2.417,76	1.619,21
Consumo próprio	1.738,21	2.473,31	3.548,08	4.182,66

A queima e perda de gás vêm diminuindo ao longo dos anos. Em 2014, o volume do gás destinado à queima e perda correspondeu a 68% do volume queimado e perdido de 2000.

Comparando os volumes de gás destinados à queima e perda em relação ao consumo próprio, nota-se que, em 2000, o primeiro era maior que o segundo, mas em 2005 os volumes de ambos foram muito parecidos. A partir de 2005 até 2014 (com exceção de 2009), a queima e perda foram menores que o volume de gás destinado ao consumo próprio das unidades de produção.

Os números mostraram a crescente demanda de energia nestas unidades. Os dados divulgados no relatório de sustentabilidade de 2015 da Petrobras corroboram com esta informação, pois mostram que, enquanto a produção de petróleo aumentou 5% de 2013 para 2014, o consumo energético aumentou 9,9% neste mesmo período, em toda a companhia.

Para agravar ainda mais a demanda energética, as novas instalações de produção *offshore* que estão instaladas na Bacia de Santos e outras que o serão, para produzir o petróleo dos reservatórios do pré-sal, devem ter equipamentos capazes de: (i) separar o CO₂ do gás produzido, (ii) comprimir as correntes de CO₂ e de gás natural com baixo teor de CO₂ e enviá-las para seus diversos destinos (reinjeção, *gas lift*, exportação etc.). E esses novos equipamentos e processos demandam ainda mais energia. Este agravante se dá, pois a concentração de CO₂ no petróleo dos reservatórios do pré-sal da Bacia de Santos é bem maior que no petróleo dos reservatórios do pós-sal. E a ANP exige que a concentração de CO₂ no gás natural processado seja de, no máximo, 3% mol.

A separação do CO₂ pode ocorrer em plantas de tratamento de gás *onshore*, chamadas UTGs (unidade de tratamento de gás natural), uma vez que a especificação da ANP seria assim cumprida, visto que exige um limite máximo de

CO₂ no gás processado, e não no gás produzido. Existem, porém, algumas razões que tornam a separação na instalação *offshore* a melhor opção. A primeira delas se refere ao dano - corrosão - que o gás natural rico em CO₂ pode causar nos equipamentos e tubulações. A outra razão é quanto ao dimensionamento dos dutos: para exportar o gás natural rico em CO₂ seriam necessários dutos com diâmetros 40% maiores que os dutos que exportam gás natural sem CO₂, o que aumentariam os custos de investimentos e os custos operacionais. Por último, se a separação ocorresse em plantas *onshore*, o CO₂ não seria utilizado em EOR (*Enhanced Oil Recovery*) para aumentar a produção de petróleo, ou então, ter-se-ia que construir dutos específicos para levar o CO₂ de volta ao mar, o que seria economicamente inviável. Portanto, apesar de complexos, os processos de captura e reinjeção de CO₂ em alto mar são as melhores soluções para a destinação do CO₂.

1.2. Objetivo

Um dos objetivos desta dissertação é analisar termodinamicamente o consumo de energia adicional nas instalações de produção de petróleo *offshore*, tipo FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*), devido ao acréscimo dos processos de captura e reinjeção de CO₂. No bojo da análise termodinâmica, é feita, também, análise exergética, à luz da Segunda Lei da Termodinâmica.

O outro objetivo deste trabalho, não menos importante que o primeiro, voltado à questão ambiental, é comparar a quantidade de CO₂ reinjetado (que seria ventilado para a atmosfera caso não houvesse reinjeção) com a quantidade de CO₂ que é emitida devido aos processos de captura e reinjeção do mesmo gás.

1.3. Legislação Ambiental

A regulamentação voltada para o controle da emissão de gases de efeito estufa teve início no âmbito internacional, com a celebração da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, no ano de 1992, em Nova **Iorque**. Em 1997, por ocasião da Terceira Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, também conhecida como UNFCCC (do original em inglês *United Nations Framework Convention on*

Climate Change), foi estabelecido o denominado Protocolo de Quioto. Em 2012, a Emenda de Doha prorrogou o compromisso de redução previsto no Protocolo de Quioto, até 2020.

O Protocolo de Quioto define **compromissos quantificados de limitação e redução de emissões de gases de efeito estufa para países desenvolvidos, o qual** consiste na redução das emissões de seis tipos de gases de efeito estufa – GEE (CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs e SF₆), em, no mínimo, 5% abaixo dos níveis de 1990, no período compreendido entre 2008 e 2012 - agora até 2020 - com metas diferenciadas entre os países.

Para alguns países, incluindo o Brasil, foram estabelecidas medidas apropriadas para que o crescimento de suas emissões fosse limitado, contando, para isso, com recursos financeiros e acesso à tecnologia dos países desenvolvidos.

Uma das medidas foi a participação na comercialização de créditos de carbono. Cada tonelada de CO₂ equivalente reduzida ou removida da atmosfera corresponde a uma unidade de crédito de carbono, que pode ser negociada no mercado mundial por meio de Certificados de Emissões Reduzidas (CER). As nações que não conseguem reduzir suas emissões podem comprar os CER em países em desenvolvimento e usá-los para cumprir suas obrigações.

No âmbito interno brasileiro, foi promulgada a Lei n.º 12.187/2009, que instituiu a Política Nacional sobre Mudança do Clima – PNMC. Segundo o artigo 4º desta lei, a política visa “à redução das emissões antrópicas de gases de efeito estufa em relação às suas diferentes fontes”. O artigo 12 afirma que para alcançar os objetivos da PNMC, o país adota, como compromisso nacional voluntário, ações de mitigação das emissões de gases de efeito estufa, com vistas em reduzir entre 36,1% e 38,9% suas emissões projetadas para até 2020.

Porém, as metas de redução são dispostas por decretos. No Decreto n.º 7.390/2010, que regulamentou a Lei n.º 12.187/2009 (PNMC), está incluso o Plano Decenal de Energia (PDE) entre os planos setoriais de mitigação e de adaptação às mudanças climáticas. Observa-se, porém, que as metas estabelecidas são para o setor de energia como um todo, não havendo desdobramento destas metas para cada uma das fontes energéticas analisadas neste plano, como por exemplo, a produção de petróleo e gás natural.

Não obstante, alguns órgãos federais e estaduais, como o CONAMA e o IBAMA, publicaram regulamentos para estabelecer limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos e condicionantes de licenças ambientais.

A ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis), mediante Resolução nº 16, de 17.6.2008, cita que os limites de emissão de poluentes devem ser fixados pelos órgãos ambientais responsáveis. A ela (ANP), cabe estabelecer o conceito e as especificações do gás natural processado, ou seja: é o gás natural nacional ou importado que, após processamento, atende à especificação do Regulamento Técnico ANP.

Segue a tabela de especificação da ANP para o gás natural, por região do país:

Tabela 3: Especificação do Gás Natural. (Fonte: ANP, 2014).

Característica	Unidade	Limite		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Metano - mínimo	% mol	68,0	85,0	85,0
Etano - máximo	% mol	12,0	12,0	12,0
Propano - máximo	% mol	3,0	6,0	6,0
Inertes (N₂+CO₂) - máximo	% mol	18,0	8,0	6,0
CO₂ - máximo	% mol	3,0		
Enxofre total - máximo	mg/m ³	70,0		
H₂S - máximo	mg/m ³	10,0	13,0	10,0

A ANP também dispõe sobre as questões relacionadas com as queimas em *flares* e as perdas de gás natural (portaria ANP nº 249, de 1º.11.2000), com os limites máximos de queimas e perdas autorizadas por razões de segurança ou de comprovada necessidade operacional. Não há nada específico para o CO₂ nesta resolução, entendendo-se, por este motivo, que este gás está incluso na limitação das queimas e perdas do gás natural.

2. Conceitos Básicos

2.1. Petróleo

Petroleo, do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), é o nome dado às misturas naturais de hidrocarbonetos que podem ser encontradas no estado sólido, líquido e gasoso, a depender das condições de pressão e temperatura a que estejam submetidas (Rosa *et al.*, 2011).

O petróleo pode aparecer em uma única fase, como pode se apresentar em mais de uma fase em equilíbrio. Quando a mistura se apresenta no estado líquido, o petróleo é chamado de óleo. No estado gasoso, recebe o nome de gás natural.

Numa jazida situada a grande profundidade, a mistura de hidrocarbonetos se encontra no estado líquido, devido à temperatura e pressão. Na superfície, uma parte da mistura composta pelos hidrocarbonetos mais leves, principalmente, se vaporiza, enquanto a outra parte permanece no estado líquido. Isso ocorre, pois a mistura procura um novo estado de equilíbrio devido às novas condições de temperatura e pressão a que está submetida na superfície.

Segundo Rosa *et al.* (2011), nas condições de reservatório tem-se, portanto, não exatamente óleo e sim uma mistura líquida de hidrocarbonetos formada pelo óleo mais o gás natural que nele se encontra dissolvido. Esses reservatórios são conhecidos como reservatórios de óleo com gás associado. Caso a mistura se apresente totalmente no estado gasoso nas condições de reservatório, significa que o reservatório é somente de gás natural, ou seja, de gás não associado, conforme descrição adiante.

2.2. Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, se encontra no estado gasoso. Ele pode ser classificado em duas categorias. O gás associado é aquele que, no reservatório, se encontra dissolvido no petróleo ou sob a forma de uma capa de gás. Esta é a categoria que predomina no Brasil. O gás não associado é aquele que está livre do óleo e da água no reservatório.

Dados do *BP Statistical Review of World Energy* (2014) apontam que, em 2013, o consumo de gás natural no mundo todo atingiu 3.347 bilhões de metros cúbicos. O Brasil foi responsável por 1,1% deste volume (37,6 bilhões de metros cúbicos). Comparando o consumo de 2012 com o de 2013, o aumento foi de 19,2% no Brasil.

A composição do gás natural varia substancialmente a depender do reservatório de origem. O metano é sempre o maior componente (30 a 90%, segundo Scholes *et al.*, 2012), mas há também quantidades significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos superiores. Além disso, o gás contém impurezas indesejáveis, tais como o dióxido carbono, água, nitrogênio e gás sulfídrico.

Kidnay e Parrish *apud* Rufford *et al.* (2012) definem reservas de gás natural de sub qualidade os campos de gás que possuem mais de 2% de dióxido de carbono (CO_2), 4% ou mais de nitrogênio (N_2) e no mínimo 4 ppm de gás sulfídrico (H_2S). Burgers, também citado no trabalho de Rufford *et al.* (2012), estima que 50% do volume de gás conhecido no mundo todo, seja de sub qualidade por conter mais de 2% de CO_2 .

Embora a composição de gás bruto varie dependendo da origem, a composição do gás processado é rigidamente controlada. No Brasil, quem determina e monitora esta composição é a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), através da Resolução ANP nº 16, de 17.6.2008 – DOU 18.6.2008. Esta resolução estabelece que o gás processado contenha até 3% mol de CO_2 , conforme já apresentado na tabela 3.

O desenvolvimento das reservas de sub qualidade, definidas por Rufford *et al.* (2012), apresenta grande desafio para o processamento do gás, requer maior eficiência dos processos, maior consumo de energia e exige o desenvolvimento de novas tecnologias. A questão ambiental colabora com a necessidade de avanço tecnológico.

No Brasil, para atender às especificações da ANP, o gás natural precisa passar por processamentos nas UPGN (unidade de processamento de gás natural) instaladas nas UTGs. Por motivos técnicos, antes de ser exportado à UTG, o gás natural passa por um tratamento na própria unidade de produção *offshore* visando a remoção de água e de gases ácidos.

Para Bhide & Stern (1993), estes componentes – água e gases ácidos – precisam ser removidos do gás natural antes que este seja processado para:

- i) Aumentar o poder calorífico do gás natural;
- ii) Reduzir a corrosão durante o transporte e a distribuição para as UTGs;
- iii) Impedir a formação de hidratos nos dutos durante o transporte e a distribuição para as UTGs;
- iv) Prevenir a poluição atmosférica causada pela emissão do CO₂, que é gerado durante a combustão do gás natural.

2.3. Dióxido de Carbono (CO₂)

Duas fontes de CO₂ podem ser citadas: o CO₂ geológico (ou natural) e o CO₂ antropogênico (ou exausto). O geológico é aquele encontrado naturalmente na corrente de óleo ou gás natural do reservatório. O CO₂ antropológico é o subproduto do processo de combustão de hidrocarbonetos, que ocorre nas instalações industriais. A separação do CO₂ na instalação de produção de petróleo acontece apenas para o gás natural de fonte geológica. Seria muito importante capturar o CO₂ dos gases antropogênicos também, mas, infelizmente, com a tecnologia atual, ainda não é viável esta aplicação em larga escala, na indústria do petróleo. As principais restrições para o avanço tecnológico neste caso são física e econômica, pois o processo demandaria uma unidade de tratamento de proporções equivalentes a um outro FPSO e também um grande consumo energético.

No processo de reinjeção do CO₂ nas instalações de produção de petróleo *offshore*, o CO₂ sai do compressor com alta pressão e temperatura. Ao deixar o compressor para ser injetado, ele se encontra acima do ponto crítico - 7MPa e 31°C - ou seja, o CO₂ passa a se comportar como um fluido supercrítico. A densidade do CO₂, na fase subcrítica gasosa, a 101kPa e 0°C, é 1,98kg/m³. No fluido supercrítico que deixa o compressor, a 15MPa e 30°C, a densidade salta para 850kg/m³. A alta densidade contribui positivamente para a aplicação do EOR através da injeção do CO₂, pois proporciona um aumento na pressão hidrostática ($P_h = \rho g h$). Com a alta densidade do CO₂ ($\rho = 850 \text{ kg/m}^3$) e a altura dos poços de injeção ($h = 5.000 \text{ m}$), a pressão hidrostática do CO₂ puro pode alcançar 42MPa.

Como os processos de injeção de CO₂ e EOR são dinâmicos, as concentrações de CO₂ irão variar consideravelmente ao longo do tempo e conseqüentemente, deslocando a curva de vaporização do diagrama de fases. Isso vai gerar a necessidade de recálculos constantes das pressões de injeção do CO₂ para aplicação do EOR.

Na análise de impacto ambiental proposta neste trabalho, será usado o termo CO₂ equivalente. Este termo expressa a quantificação das emissões atmosféricas dos gases de efeito estufa – GEE – convertidas para uma base de referência equivalente em relação ao seu “potencial aquecimento global”, termo conhecido em inglês como *Global Warming Potencial* - GWP. O CO₂ equivalente refere-se, portanto à quantidade de emissão de CO₂ e de outros gases, como CH₄ e N₂O.

2.4. Emissão de gases de efeito estufa (GEE)

Existem algumas classificações para as fontes de emissão de poluentes na atmosfera. A Resolução CONAMA Nº 436/2011¹, por exemplo, conceitua fonte fixa e a classifica em duas: pontual e fugitiva, conforme descritas a seguir:

Fonte fixa de emissão: qualquer instalação, equipamento ou processo, situado em local fixo, que libere ou emita matéria para a atmosfera, por emissão pontual ou fugitiva. As instalações de produção de petróleo *offshore* são exemplos de fonte fixa.

- Emissão pontual: lançamento na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte provida de dispositivo para dirigir ou controlar seu fluxo, como dutos e chaminés.

¹ "Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007." Data da legislação: 22/12/2011. Complementa a Resolução nº 382, de 2006. Resolução CONAMA nº 382/06: “Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas após 02 de Janeiro de 2007”.

- Emissão fugitiva: lançamento difuso na atmosfera de qualquer forma de matéria sólida, líquida ou gasosa, efetuado por uma fonte desprovida de dispositivo projetado para dirigir ou controlar seu fluxo.

As fontes que não são fixas podem ser classificadas como móveis: qualquer equipamento que tenha mobilidade de locomoção. Os veículos automotores, trens, aviões e embarcações marítimas são classificados como fontes móveis de poluentes atmosféricos.

Outra classificação existente divide as emissões atmosféricas em diretas e indiretas, que serão definidas posteriormente.

As emissões também podem ser classificadas como:

- Emissões dos principais gases de efeito estufa (GEE), que são: metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbono (HFC), clorofluorcarbono (CFC) e o perfluorcarbono (PFC).
- Emissões de poluentes regulados, tais como: óxido de enxofre (SO_x), gás sulfídrico (H_2S), óxido de nitrogênio (NO_x), amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO), material particulado e hidrocarbonetos não metano.

No setor de petróleo e gás natural, as emissões de gases de efeito estufa (GEE) ocorrem normalmente a partir de uma das seguintes fontes:

- Fontes de combustão: a combustão (de combustíveis que contenham carbono) em dispositivos fixos ou equipamentos móveis provoca a formação de CO_2 , devido à oxidação do carbono. A reação do nitrogênio com o oxigênio forma o N_2O , mas em quantidades muito pequenas. E o CH_4 também pode ser formado, como resultado de combustão incompleta. Numa instalação de produção de petróleo são considerados dispositivos fixos os motores, queimadores, aquecedores, caldeiras, turbocompressores, *flares*, e incineradores. Os equipamentos móveis envolvidos na exploração e produção de petróleo são os navios, barcos, helicópteros, entre outros.

- Fontes de ventilação: emissões resultantes de operações da fase exploratória dos reservatórios petrolíferos, de algumas atividades do processamento de gás, como a desidratação, de atividades de manutenção, emergência e outras atividades não rotineiras nas instalações de produção de petróleo. São ventilados principalmente o CH₄ e o CO₂.

- Fontes fugitivas: emissões não controladas (não intencionais) de tubulações, dutos subterrâneos, válvulas, conexões, etc. e fontes não pontuais de evaporação. Geralmente o volume dos gases emitidos deste tipo de fonte é baixo.

- Fontes indiretas: são emissões conseqüentes das atividades da empresa, mas que ocorrem em fontes pertencentes ou controladas por outra empresa. Incluem-se nesta classificação as emissões provenientes de energia importada ou adquirida externamente.

Alguns equipamentos, tais como compressores, podem emitir sob diversas fontes. Durante a operação normal de um compressor, por exemplo, a emissão de gases na atmosfera ocorre mediante combustão do combustível utilizado na turbina à gás que o aciona; enquanto que, durante a despressurização para manutenção, os gases são ventilados.

O foco deste trabalho é analisar a emissão durante a operação, ou seja, já na fase em que se extrai o petróleo. Mas, antes mesmo de iniciar a produção, ainda durante a fase exploratória, são feitos testes geológicos e geofísicos, além das atividades de perfuração, avaliação e completação de poços, que emitem gases na atmosfera, seja através da exaustão da combustão interna, ou através da ventilação e queima (*flare*) de gases. A combustão e o *flare* resultam, em grande parte, na emissão de CO₂, enquanto que a ventilação resulta principalmente na emissão de CH₄, (se este for o principal componente da corrente de gás natural extraída do reservatório). O transporte de pessoal e equipamentos para a área a ser explorada, feito através de veículos, também contribui para as emissões dos gases na atmosfera.

Já na fase de produção, as emissões ocorrem principalmente durante o processamento do gás. A captura e reinjeção de CO₂ fazem parte do processamento.

A captura do CO₂ propriamente dita, através de membranas, não necessita do consumo de combustíveis fósseis ou eletricidade, e as emissões fugitivas ou

indiretas podem ser desprezadas na análise. Mas, para comprimir a corrente rica em CO₂ e reinjetá-la no reservatório é necessário um grande consumo de energia e, conseqüentemente, há grande emissão de CO₂ equivalente (CO₂, CH₄ e N₂O) decorrente da combustão, principalmente. Assim, o custo energético das membranas e a emissão de GEE estão justamente na recompressão do gás permeado que é necessária para que se faça a reinjeção do CO₂ nos reservatórios.

Vazamentos, perdas, manutenções, paradas não programadas, emergências, etc. podem ocorrer durante as operações de intervenção nos poços provocando também emissões de gases - combustão, ventilação, fugitivas e indiretas.

A análise deste trabalho limitar-se-á a quantificar a emissão de CO₂ equivalente oriunda da combustão do gás combustível utilizado no acionamento dos compressores, nas turbinas de geração elétrica e no *flare*. E, apesar de existirem outros, os principais gases de efeito estufa (GEE) emitidos nas operações da indústria petrolífera e considerados no presente trabalho, são o metano (CH₄), o dióxido de carbono (CO₂) e o óxido nitroso (N₂O).

As tabelas B1 e B2 no Apêndice B listam os gases que são emitidos de cada fonte, nas atividades de exploração e produção de petróleo e também na captura e reinjeção do CO₂, respectivamente.

2.4.1 Potencial de aquecimento global – GWP

A quantificação das emissões atmosféricas dos gases de efeito estufa (GEE) geralmente é apresentada em termos dióxido de carbono equivalente (CO₂ equivalente), em que as quantidades de emissão de todos os gases de efeito estufa são convertidas para uma base de referência equivalente em relação ao seu “potencial de aquecimento global”, termo conhecido em inglês como *Global Warming Potential* - GWP.

O GWP é uma medida da capacidade de um composto de reter energia térmica ao longo de certo tempo de vida na atmosfera, em relação aos efeitos da emissão da mesma massa de CO₂ num mesmo período de tempo. Ela é uma ferramenta estatística muito útil para comparação numa mesma base do potencial de retenção de energia térmica dos diversos gases do efeito estufa.

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas – IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), GWPs normalmente têm uma incerteza de $\pm 35\%$ (IPCC, 2007). O intervalo de tempo associado ao valor GWP é uma área de debate entre os analistas políticos e os cientistas. Em relação ao CH_4 e ao N_2O , há uma grande diferença entre seu tempo de vida (aproximadamente 12,2 anos para o CH_4 e 120 anos para o N_2O) e o tempo de vida eficaz do CO_2 (200-250 anos). Um acordo entre as partes estabeleceu que o horizonte de tempo deve ser de 100 anos.

A tabela 4 apresenta os atuais valores GWP dos três gases do efeito estufa analisados neste trabalho, reconhecidos pela UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*, 2002).

A UNFCCC atualiza os valores GWP periodicamente. Em 1996, o IPCC publicou o segundo relatório de avaliação (SAR - *Second Assessment Report*), onde apresentou os valores de GWP válidos até 2012. Em 2001 foi publicado o terceiro relatório de avaliação (TAR - *Third Assessment Report*), com valores GWP aplicáveis após 2012. O quarto relatório de avaliação (AR4 - *Fourth Assessment Report*), de 2007, revisou os valores GWP para o segundo período do compromisso (após 2012) e começou a examinar métricas alternativas ao GWP. Na presente dissertação, os valores GWP utilizados foram os revisados para serem aplicados após 2012. Em 2014, o quinto relatório de avaliação do IPCC (AR5 - *Fifth Assessment Report*) aprofundou esta e outras análises referentes às mudanças climáticas.

Tabela 4: GWP de Gases do Efeito Estufa (Fonte: API Compendium, 2009).

Gás	GWP	GWP
	Aplicável até 2012	Aplicável a partir de 2012
CO_2	1	1
CH_4	21	25
N_2O	310	298

2.5. Análise Exergética

O princípio da conservação de energia aplicada à termodinâmica é o que rege a 1ª Lei da Termodinâmica. De maneira simplificada, significa que a variação de energia no instante t é a diferença entre a energia que está sendo

transferida por transferência de calor e trabalho, somado a energia transferida com o fluxo de massa no instante t (Moran *et al.*, 2014).

Para um volume de controle com uma entrada e uma saída com escoamento unidimensional, o balanço da taxa de energia é:

$$\dot{E}_{VC} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_e(E_e) - \dot{m}_s(E_s) \quad (2.1)$$

Segundo Moran *et al.* (2014), a energia não pode ser destruída. Ela é conservada e por isso a energia de entrada num dispositivo ou processo pode ser conferida em seus produtos e subprodutos.

Entretanto, ao contrário da energia, a exergia não é conservada. Enquanto a energia apenas muda de forma, a exergia pode ser destruída por meio de irreversibilidades. E esta é a diferença entre a 1ª e a 2ª Lei da Termodinâmica.

A 2ª Lei da Termodinâmica é formulada pelos enunciados de Clausius, Kelvin-Planck e da entropia, que estão disponíveis no Apêndice C do presente trabalho. De maneira simplificada, os dois primeiros enunciados afirmam que, para qualquer dispositivo que opere em um ciclo e receba calor de um único reservatório, há sempre uma quantidade de calor que não se transforma em trabalho efetivo. O terceiro enunciado - da entropia - afirma que, assim como a massa e a energia, a entropia pode ser transferida para dentro ou para fora de um volume de controle, mas, ao contrário das mesmas que se conservam, a entropia é produzida no interior dos sistemas sempre que estão em condições não ideais (de irreversibilidade).

Moran *et al.* (2014) define exergia da seguinte maneira: “Exergia é o máximo trabalho teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto por um sistema e o ambiente, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente (atinge o estado morto²).”

O equilíbrio termodinâmico entre o sistema e o meio ocorre quando uma quantidade de matéria está com as propriedades termodinâmicas iguais àsquelas do meio que a cerca, chamada de estado morto.

Processos reais, invariavelmente, envolvem irreversibilidades. Segundo Moran *et al.* (2014), um processo é considerado irreversível se o sistema e sua vizinhança não puderem ser reestabelecidos exatamente aos seus respectivos

² Estado morto: $T_0 = 298,15 \text{ K}$ e $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$.

estados iniciais após a ocorrência do processo. Isso significa que houve destruição de parte da exergia por meio da produção de entropia.

Quanto maior a diferença entre as propriedades do sistema e do meio, maior é o desequilíbrio e, portanto, maior é a capacidade desta quantidade de matéria realizar trabalho para trazer o sistema ao estado de equilíbrio com o meio. Para regime permanente, a equação da taxa do balanço de exergia pode ser escrita como:

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W} + \sum_e \dot{m}_e \varepsilon_e - \sum_s \dot{m}_s \varepsilon_s - \dot{I} \quad (2.2)$$

2.6. FPSO - *Floating Production Storage and Offloading*

O presente trabalho será focado na produção *offshore* do pré-sal da Bacia de Santos.

A instalação mais comumente usada em campos *offshore* de águas profundas e ultraprofundas no Brasil é o FPSO (*Floating Processing, Storage and Offloading*), que significa unidade flutuante de processamento, armazenamento e transferência.

O FPSO consiste basicamente de um navio cargueiro de petróleo convertido em uma unidade de produção. Este tipo de unidade possui um sistema de ancoragem no leito marinho que permite certo grau de alinhamento entre a embarcação e os esforços de ordem ambiental, como correntes, ventos e ondas, de acordo com as condições climáticas. Elas têm ainda a vantagem de armazenar uma quantidade significativa de petróleo em seus grandes tanques, que também são responsáveis pelo lastro e estabilidade.

Nos FPSO ocorrem os processos relacionados ao processamento de óleo, gás e água produzida, conhecido como processamento primário.

O processamento primário, mostrado na figura 1, é a primeira etapa pela qual o petróleo passa depois que sai do reservatório e alcança a superfície, ainda na fase de produção.

No reservatório de um campo, o petróleo encontra-se na fase líquida (óleo com gás dissolvido), mas durante a elevação do petróleo ocorre queda de pressão e, ao alcançar a superfície, os hidrocarbonetos mais leves e outros gases, como o

CO₂, aparecem na fase gasosa, em equilíbrio termodinâmico com a fase líquida. Além do óleo e do gás, há também produção de água.

O processamento primário de fluidos em uma instalação de produção de petróleo *offshore* tem quatro objetivos, segundo Quelhas *et al.* (2011): (i) promover a separação do óleo, do gás e da água nos separadores, (ii) tratar a fase oleosa para que os hidrocarbonetos possam ser transferidos para as refinarias onde é efetuado o processamento de óleo, (iii) tratar a fase gasosa para que o gás natural seja transferido para as unidades de processamento de gás natural (UPGN) onde é efetuado o processamento propriamente dito e (iv) tratar a água separada do petróleo para injeção e descarte.

A figura 1 mostra um esquema com as principais etapas do processamento primário que ocorre nas instalações de produção.

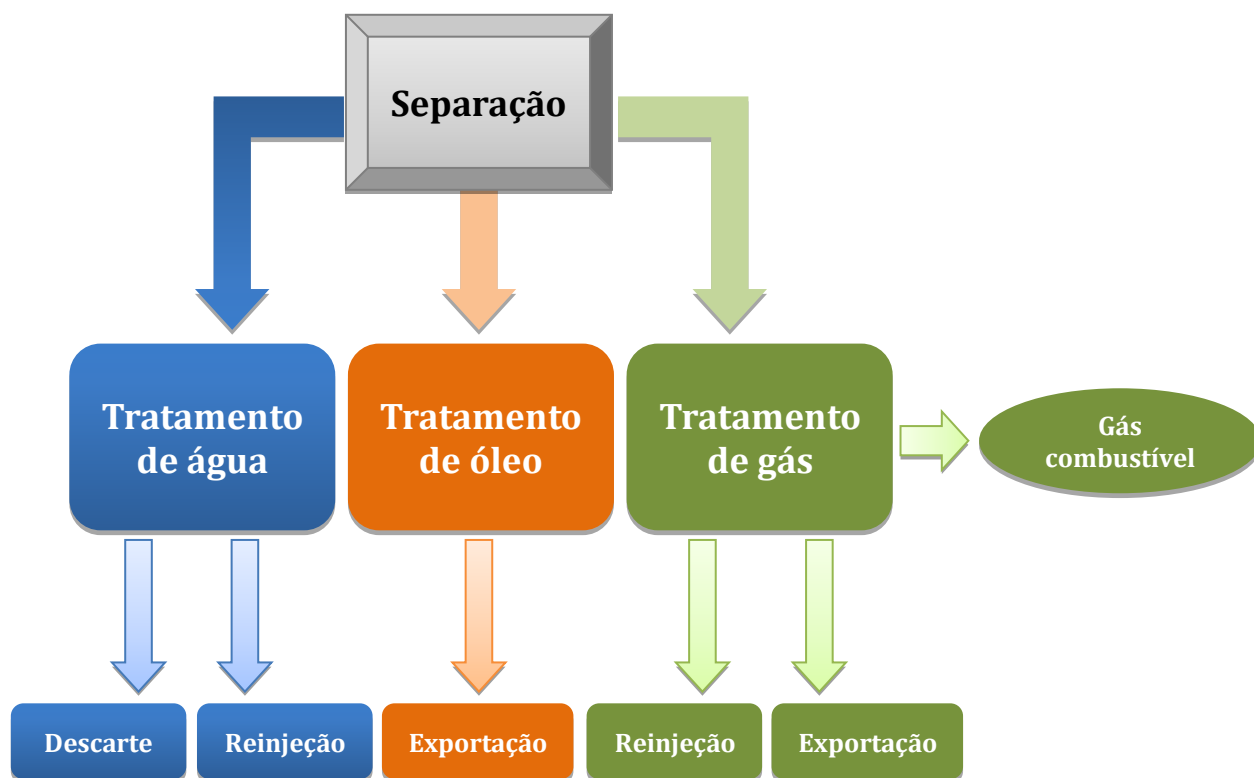


Figura 1 – Esquema de uma instalação de produção *offshore* (Fonte: adaptado de Quelhas *et al.*, 2011).

O sistema de produção de petróleo se inicia na árvore de natal, localizada na cabeça do poço. Nesse equipamento, ocorre a maior queda da pressão entre o reservatório e o primeiro vaso separador. Quando dois ou mais poços são alinhados para a mesma instalação de superfície é indicado o uso de *manifold* de

produção, que reúne todos os fluidos e equaliza a pressão de alimentação da instalação do processamento primário.

Segundo Quelhas *et al.* (2011), o sistema de separação usado no processamento primário de petróleo é constituído por um conjunto de vasos separadores em série, que podem ter várias configurações, dependendo da qualidade da separação desejada do óleo e do gás e da densidade do petróleo produzido.

A seguir, são descritos sucintamente os sistemas de cada processo.

O processo de óleo contempla os módulos de separação, tratamento e transferência.

O primeiro módulo é o de separação, que recebe o fluxo de produção oriundo dos poços submarinos e o processa visando à especificação do petróleo para os termos requeridos de quantidade relativa de água e de sedimentos (BSW - *Basic Sediment and Water*). Basicamente, é composto por vasos de pressão de grande capacidade, que têm como objetivo realizar a separação física entre óleo, gás e água do petróleo bruto que chega ao FPSO, encaminhando cada um para o seu tratamento específico. O processo que ocorre é um processo termofísico de decantação, decorrente da grande diferença entre as densidades mássicas da água, do óleo e do gás.

O módulo seguinte é o de tratamento de óleo. Este sistema é composto por tratadores eletrostáticos que têm como objetivo remover contaminantes existentes no petróleo. Estes contaminantes são responsáveis pelo não atendimento às especificações do óleo tratado, por isso devem ser removidos do produto. Uma parte da água que ainda permanece emulsionada na carga de petróleo é um importante exemplo de contaminante que deve ser separado do óleo. Um tratador eletrostático é então utilizado para fazer com que as gotículas emulsionadas entrem em coesão e desta maneira, a água decante e seja separada pela parte inferior do vaso.

Uma pequena quantidade de gás residual solubilizado na fase oleosa é separada no vaso separador atmosférico, que reduz a pressão de chegada da carga para um valor próximo ao da atmosfera, fazendo com que a fração de gás ainda presente se separe pela parte superior do vaso.

O módulo de transferência de óleo é composto por sistema de medição de óleo e equipamentos de transferência que têm como objetivo transferir o óleo

tratado para navios aliviadores. A cada quinze dias, aproximadamente, ocorre a transferência do óleo que fica armazenado nos tanques do FPSO.

O processo de gás é formado pelos módulos de compressão, tratamento e transferência.

O módulo de compressão de gás é composto por compressores de alta capacidade e pressão de descarga. O módulo de tratamento de gás contempla o sistema composto por peneiras moleculares para desidratação do gás, equipamentos para ajustar o ponto de orvalho e membranas para a remoção do CO₂. Estes processos serão mais detalhados ao longo do trabalho, por serem o foco da análise. O módulo de transferência de gás é composto por equipamentos que têm como objetivo transferir o gás tratado no FPSO para seus diversos destinos. O gás exportado é transferido para o continente via gasodutos. O *gas lift* é transferido para os poços produtores interligados ao FPSO para a aplicação do método de elevação artificial. O CO₂ é injetado no reservatório para realização do método de recuperação avançada (EOR). Além destes destinos, normalmente parte do gás tratado é utilizado como combustível de máquinas térmicas e fornos na própria instalação.

O processo de água produzida é formado pelos módulos de separação, tratamento e disposição. O módulo de separação contempla equipamentos que têm como objetivo a remoção de contaminantes existentes na água produzida, através da ação centrífuga de uma mistura de fluido pressurizado. O módulo de tratamento tem como objetivo proporcionar remoção adicional dos contaminantes existentes que não foram retirados na etapa anterior. Após o tratamento, o óleo residual é enviado de volta para o tratamento de petróleo e a água limpa é descartada.

O módulo de disposição é formado por equipamentos que têm como objetivo a disposição adequada da água produzida, após tratamento, de acordo com o CONAMA.

2.7. CCS - *Carbon Capture and Storage*

CCS é a sigla de *Carbon Capture and Storage* que, traduzido para o português, significa Captura e Armazenamento de Carbono.

A tecnologia do CCS envolve a captura de CO₂, o transporte e a injeção deste gás em formações geológicas, onde é armazenado, permanentemente e de maneira segura, ao invés de ser emitido para a atmosfera.

Os principais destinos para o CO₂ capturado são:

- Armazenamento geológico;
- Recuperação avançada de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*);
- Emprego em indústrias de alimentos, bebidas e fertilizantes.

O armazenamento geológico é uma excelente alternativa para reduzir a emissão do gás carbônico na atmosfera e, conseqüentemente, melhorar a qualidade do meio ambiente ao auxiliar na redução da intensidade do efeito estufa. O método de EOR é um tipo específico de armazenamento geológico e cumpre parcialmente o objetivo de reduzir a emissão do CO₂ na atmosfera, mas financeiramente é mais vantajoso, pois gera receita para o projeto ao recuperar uma quantidade de petróleo que não seria produzida sem a aplicação deste método.

Buscando um possível mercado para comercializar o CO₂ produzido pela indústria petrolífera, foi realizada uma avaliação do uso industrial do dióxido de carbono no Brasil. Segundo Medina (2012), os resultados mostraram que a demanda potencial não seria suficiente para absorver toda a produção de CO₂ do pré-sal. Além disso, a comercialização dependeria de uma integração vertical muito robusta para que os investimentos em construção de dutos e nos processos de purificação do CO₂ fossem economicamente vantajosos para todos os elos da cadeia. Desta forma esta alternativa foi desconsiderada.

A figura 2 mostra as duas aplicações: armazenamento geológico (1a; 1b; 1c) e o método EOR (2). O armazenamento geológico pode ocorrer em aquíferos salinos profundos (1a), em camadas de carvão (1b), em reservatórios de óleo e gás depletados (1c) etc. O método de EOR é um caso específico do armazenamento geológico em reservatório de óleo.

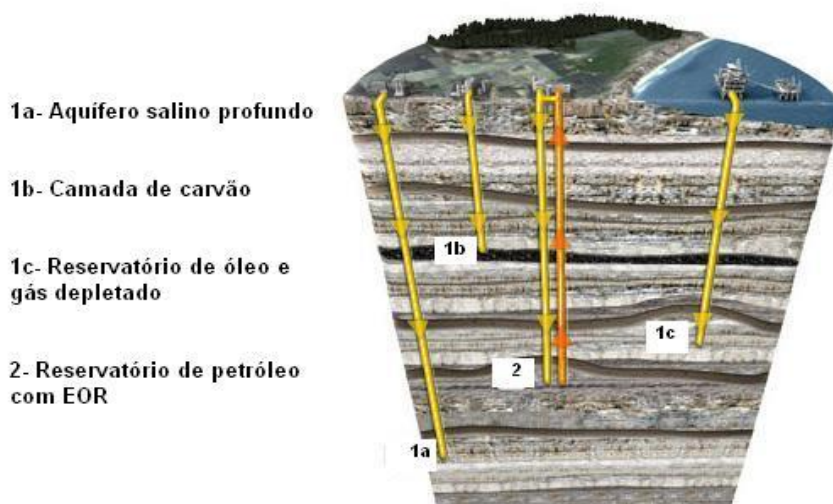


Figura 2: Figura esquemática das aplicações de CCS (Fonte: adaptado de *Global CSS Institute*, 2014).

O mecanismo da injeção de CO_2 em aquíferos é baseado na solubilidade do gás na água. Por este motivo, é importante analisar o CO_2 pré-existente na água. A quantidade de CO_2 que pode ser armazenada no aquífero é limitada pelo volume poroso da rocha e pela pressão máxima que se pode chegar sem comprometer o selo. As maiores dificuldades desta alternativa são o alto custo de aquisição de informação e a determinação da real capacidade do aquífero receber grandes quantidades de CO_2 .

Na injeção em camadas de carvão, o CO_2 se difunde através da estrutura porosa do carvão, sendo fisicamente adsorvido por ele.

A injeção de CO_2 em campos de gás depletados consiste no conceito de preencher com CO_2 os poros previamente ocupados por hidrocarbonetos, não contribuindo no aumento da recuperação do campo. Uma grande vantagem desse método é a maior garantia na retenção do CO_2 . Entretanto, investimentos significativos devem ser realizados para reutilizar os poços e suas facilidades no final de suas vidas úteis. Além disso, são necessários investimentos para a construção de gasodutos e para a instalação de compressores, tornando essa alternativa mais atraente quando o campo de gás depletado encontra-se próximo à fonte de CO_2 . Se comparado com a injeção em aquífero, o campo de gás depletado tem a vantagem de ser mais econômico, pois a informação geológica é disponível a custo baixo - uma vez que o reservatório teve um bom selo para o hidrocarboneto, a chance de ser um bom selo para o CO_2 é considerável.

Dentre todas as alternativas analisadas, deve-se considerar a injeção de CO_2 em campos do pré-sal como a mais viável, técnica e economicamente, uma vez que oferece uma forma segura de armazenar o CO_2 ao mesmo tempo em que incrementa a produção de petróleo.

Para melhor compreensão do processo de CCS, segue o detalhamento de cada etapa: (i) captura; (ii) transporte e (iii) armazenamento.

A captura, etapa (i), é a separação de CO_2 dos outros gases produzidos em grandes instalações de processos industriais.

Geralmente, a captura de CO_2 antropogênico é realizada através de três diferentes métodos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.

A pós-combustão consiste na separação do CO_2 dos gases antropogênicos oriundos da combustão com o ar, que é composto principalmente por N_2 (78%) e O_2 (21%). O esquema da figura 3 ilustra o método de separação pós-combustão.

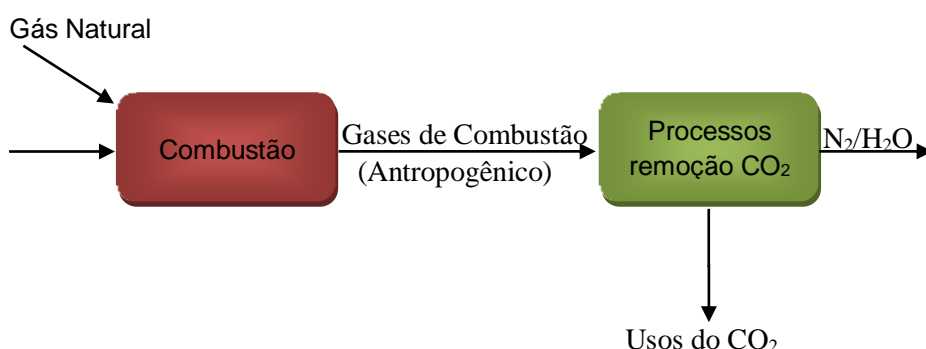


Figura 3 - Método de Pós-Combustão (Fonte: Maia, 2007)

A pré-combustão, como o próprio nome sugere, consiste na separação do CO_2 antes da combustão. Este processo envolve primeiramente a conversão do combustível - mistura gasosa de hidrogênio, monóxido de carbono, gás sulfídrico e outros gases à alta pressão - em uma mistura de CO_2 e H_2 através da reforma catalítica, gaseificação ou oxidação parcial (Davison & Thambimuthu, 2005). A separação do CO_2 é realizada através de processos químicos ou físicos e o hidrogênio é consumido na combustão, gerando gases de combustão e vapor d'água.

Segue um esquema elaborado por Maia (2007), e adaptado no presente trabalho, que resume o processo de separação do CO_2 através da pré-combustão:

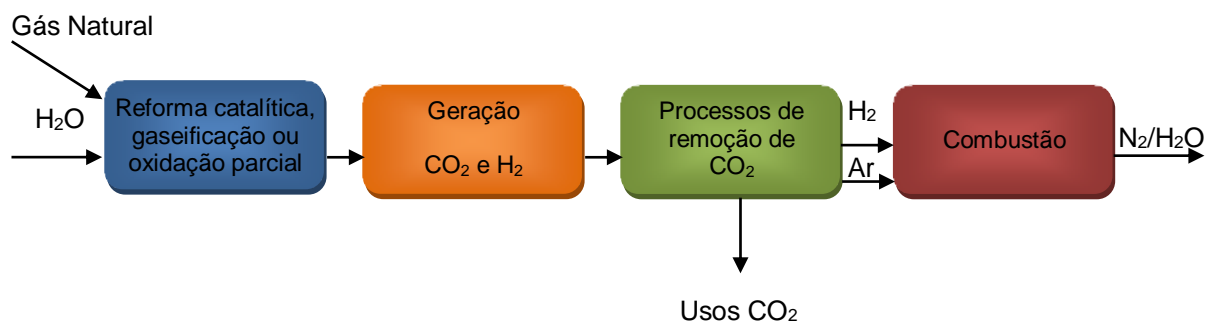


Figura 4 – Método de Pré-Combustão (Fonte: adaptado de Maia, 2007).

Gibbins & Chalmers (2008) enfatizam que a energia demandada no processo de captura de CO_2 na pré-combustão pode ser pouco menos de 50% da energia demandada na pós-combustão. Entretanto, é uma tecnologia considerada nova e os custos para sua aplicação ainda são altos.

Segundo Pires (2011), o método de oxi-combustão, mostrado na figura 5, é realizado com a utilização do oxigênio puro - produzido através da destilação criogênica ou de membranas para a remoção do nitrogênio presente na composição do ar atmosférico – no processo de combustão. O oxigênio é utilizado como comburente para a combustão, diferentemente da pós-combustão, que utiliza o ar. Os produtos desta combustão são, principalmente, CO_2 e vapor d'água, que é separado através da condensação. Uma vantagem deste sistema é que a concentração de CO_2 no gás de combustão é alta (acima de 80%) devido à utilização de oxigênio puro, sem N_2 . Outra vantagem, é que, como não há N_2 na oxi-combustão, não se forma óxido de nitrogênio (NO_x). A desvantagem está na separação do O_2 e N_2 que, além do alto custo, requer grande consumo de energia, afirmam Davison & Thambimuthu (2005). Figueroa *et al.* (2007) afirmam que o custo de captura de CO_2 com oxi-combustão seria menor que na pós-combustão se não fosse o alto custo da separação do O_2 e do N_2 .

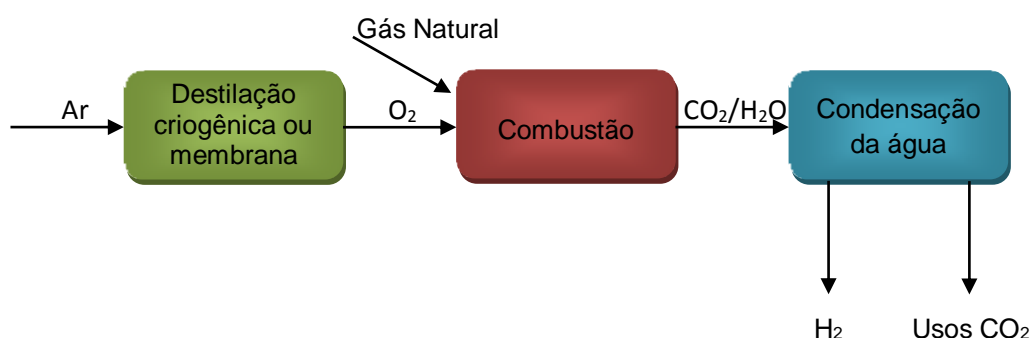


Figura 5 - Processo de Oxi-combustão (Fonte: Maia, 2007, adaptado).

Esta primeira etapa do CCS é aquela que requer maior investimento, conforme afirmam Chakma (1997) e Pires (2011). Do custo total da cadeia do CCS, de 60 a 80% são aplicados na captura do CO₂ antropogênico. Pesquisas, incentivos e progressos tecnológicos voltados para esta etapa são importantes para tornar o processo de captura de CO₂ mais eficiente quanto à demanda de energia e custo. Os três métodos citados se referem à captura de CO₂ antropogênico. Infelizmente, como já mencionado na introdução deste trabalho, ainda não é viável, técnica e economicamente, a captura deste gás nas instalações de produção de petróleo. Até o presente momento e num futuro próximo, apenas o CO₂ geológico é capturado do gás natural.

Quanto ao emprego de tecnologia, Pires (2011) aponta as principais usadas na captura de CO₂: absorção, adsorção, separação por membranas e destilação criogênica. Há também o uso de sistemas híbridos, tais como membrana associada com destilação criogênica.

A absorção pode ser química ou física. Na absorção química o gás é colocado numa torre de absorção, onde entra em contato com o solvente químico que absorve o CO₂ através de reações químicas formando um composto químico diferente. A mistura solvente-CO₂ é transferida para uma coluna de regeneração onde é aquecida com vapor para liberar o CO₂. Ocorre então a regeneração do solvente e o CO₂ separado é comprimido para ser transportado ou injetado. O solvente geralmente utilizado é um tipo de etanolamina (por exemplo: MDEA - metildietiletanolamina).

Davison & Thambimuthu (2005) afirmam que as maiores preocupações desta tecnologia são a corrosão e a alta demanda de energia para regeneração do solvente. Outro ponto negativo é que, para empregar esta tecnologia, é preciso que se tenha espaço físico grande o suficiente para sua instalação.

Quanto à absorção física, são usados solventes, que fazem ligações mais fracas (intermoleculares, normalmente) com o CO₂. A grande vantagem em relação aos solventes químicos, é que os solventes físicos podem ser separados do CO₂ apenas com a queda de pressão, o que reduz bastante o consumo de energia, segundo Davison & Thambimuthu (2005). Entretanto, este método apresenta limitações em sua aplicação por causa de características físico-químicas dos solventes.

Outra tecnologia utilizada para separar o CO₂ é a adsorção, em que as moléculas contidas numa mistura fluida (líquida ou gasosa) aderem a uma superfície sólida, o adsorvente. A qualidade da adsorção depende das propriedades das partículas adsorvidas, como tamanho molecular, peso molecular e polaridade, e das características da superfície do adsorvente, tais como polaridade, tamanho dos poros e espaçamento. Por ser um processo exotérmico, a regeneração dos adsorventes por meio da desadsorção pode ser realizada mediante aumento a temperatura. Este processo recebe o nome de TSA (*Temperature Swing Adsorption*). Quando a regeneração do adsorvente ocorre por meio da queda de pressão, o processo é conhecido por PSA (*Pressure Swing Adsorption*). As desvantagens desta tecnologia são duas: capacidade de adsorção e energia demandada para regenerar.

No processo de separação, as membranas funcionam como uma barreira semipermeável, em que um componente da mistura de gás passa através da membrana dado uma força motriz. Segundo Rufford *et al.* (2012) no caso de processamento de gás natural, a força motriz que rege a separação é o gradiente de pressão parcial do fluxo de alimentação.

As principais vantagens das membranas, quando comparadas com a absorção utilizando amina, na captura de CO₂ em instalações de produção de petróleo são: maior eficiência energética na separação, capacidade de capturar altos teores de CO₂ e exigência de instalações menores. Figueroa *et al.* (2007) cita mais uma vantagem: o baixo custo de manutenção de operação. Todas estas vantagens são importantes quando se trata de unidades de produção de petróleo *offshore*.

As membranas podem ser de diferentes materiais, tais como polímeros, cerâmicas, e metais. As membranas poliméricas são as mais usadas por apresentarem muitas vantagens, segundo Pires (2011). São elas: baixo custo, alta eficiência na separação, fácil síntese, e estabilidade mecânica.

A presença de água na corrente de gás diminui a permeabilidade da membrana e pode causar danos à mesma. Por isto sua eliminação (ou redução) melhora a recuperação do CO₂ no processo. Nas plantas de produção de petróleo *offshore* o gás passa por equipamentos de desidratação e de controle do ponto de orvalho para tirar qualquer molécula que possa se condensar na membrana e prejudicar o seu funcionamento.

A separação criogênica separa os componentes de uma mistura gasosa através da condensação, à temperatura baixa e pressão elevada. Para se obter a temperatura necessária, faz-se uso de sistemas de refrigeração de ciclo fechado, envolvendo componentes como compressores, válvulas Joule-Thomposn, trocadores de calor de múltiplos estágios e expansores. O maior custo desta tecnologia é justamente relativo à operação do sistema de refrigeração, pois, conforme afirmam Davison & Thambimuthu (2005), este é o que requer mais energia, principalmente para correntes com baixa concentração de CO₂. Para ocorrer a separação criogênica é necessário que alguns componentes, como a água, por exemplo, sejam removidos antes da refrigeração, para que cristais de hidrato não obstruam os equipamentos.

Por ser a tecnologia mais adequada para separação do CO₂ nas instalações de produção de petróleo *offshore*, as membranas serão detalhadas posteriormente.

Apesar de existir afinidades entre os métodos e as tecnologias, não há nenhuma dependência ou restrição que impeça certas tecnologias de se associarem a determinados métodos.

Após a captura, o CO₂ é comprimido e transportado para um local adequado para o armazenamento geológico ou EOR.

Antes do transporte, o CO₂ deve ser condicionado removendo-se as impurezas (vapor d'água, H₂S, N₂), que podem prejudicar o transporte devido à corrosividade e a formação de hidratos. O condicionamento do CO₂ deve ser feito comprimindo-o até seu estado supercrítico, por ser mais eficiente e seguro. Segundo Pires (2011), neste estado o CO₂ se comporta como um líquido compressível com densidade em torno de 900 kg/m³.

Atualmente, o meio mais usado para transportar - etapa (ii) - a grande quantidade de CO₂ envolvida no processo de CCS, segundo o *Global CCS Institute* (2014), é através de dutos. Nos EUA, por exemplo, já existe uma malha de carodutos de aproximadamente 6.500 km de extensão para o transporte de CO₂. Caminhões, navios e trens também são utilizados para o transporte de CO₂, porém, em menor escala.

Na maioria dos projetos de CCS, o CO₂ precisa ser transportado do ponto onde é capturado até o local onde será armazenado. Entretanto, o foco do presente trabalho será a captura do CO₂ do gás natural oriundo de reservatórios de petróleo do pré-sal e seu armazenamento dar-se-á no mesmo reservatório. Portanto, a etapa

de transporte do processo de CCS não será analisada. É importante ressaltar que, mesmo não havendo transporte, há necessidade de condicionamento e compressão do gás para injeção, e tudo isso demanda energia e custo.

O armazenamento geológico - etapa (iii) - envolve a injeção de CO₂ geológico e/ou antropogênico, em formações rochosas no subsolo profundo, sem prejudicar o ecossistema. Essas formações são previamente selecionadas, pois não são todas que permitem reter o CO₂ de maneira segura. Porosidade e permeabilidade, por exemplo, são critérios importantes que devem ser analisados na seleção das formações, assim como a distância da fonte e a logística para monitoramento. Grande parte destas formações aptas a armazenar o CO₂ está em bacias sedimentares, assim como a maioria dos reservatórios de petróleo e gás. Mas, além de reservatórios de petróleo depletados ou não, o armazenamento geológico também pode ser realizado em aquíferos salinos profundos, como citam Gibbins & Chalmers (2008) e Pires (2011) e também em reservatórios de carvão (Pires, 2008). Como o presente trabalho é focado na indústria petrolífera, o armazenamento geológico aqui tratado será referente apenas aos reservatórios de óleo e gás.

Conforme já mencionado, EOR (*enhanced oil recovery*) é uma forma específica de armazenamento geológico que, além de contribuir para a redução da emissão de CO₂ na atmosfera, tem o objetivo de melhorar a recuperação de petróleo, com o preenchimento do dióxido de carbono no espaço poroso de rochas sedimentares, através do deslocamento do fluido original, permanecendo armazenado devido à presença de uma rocha selante. Segundo Godec *et al.* (2013), para cada tonelada de CO₂ injetado, 2,5 barris de óleo são recuperados. Pires (2011) lista em seu artigo os requisitos necessários para o armazenamento geológico: (a) porosidade, espessura (capacidade de armazenamento) e permeabilidade adequada (injetividade); (b) selamento satisfatório da rocha; (c) ambiente geológico estável para evitar comprometer a integridade do local de armazenamento.

Gibbins & Chalmers (2008) destacam em seu artigo a necessidade de modelar e monitorar o armazenamento geológico. O monitoramento tem o potencial de evitar catástrofes, proteger a saúde e a segurança pública e reduzir significativamente os riscos associados com armazenamento geológico de CO₂.

Mas como as reações físicas e químicas podem ocorrer ao longo de milhares de anos, o monitoramento contínuo é a única maneira de se tomar providências, caso necessário. É esperado que os sistemas de monitoramento - métodos geofísicos, uso de marcadores químicos combinados com simulação de reservatório, etc - precisem operar por mais de 1.000 anos após ter ocorrido a injeção de CO₂. É importante ressaltar que, ao passar do tempo, o mecanismo de retenção favorece a segurança do sistema, logo, o período mais crítico é sempre aquele mais próximo do tempo de operação.

2.8. Membrana para captura de CO₂

A membrana, usada na separação dos elementos de uma corrente de alimentação, é uma unidade semipermeável que atua como uma barreira física. A unidade de membrana é uma barreira seletiva que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presente nas fases. (Habert *et al.*, 2006).

Este processo pode ser usado para capturar o CO₂ a partir de gás natural no processamento de gás natural. Segundo Hongjun *et al.* (2011), a diferença de pressão parcial é a força motriz para a separação dos gases. A corrente de gás natural contendo CO₂, conhecida como gás de alimentação, é introduzida na unidade separadora com pressão elevada. O CO₂ permeia seletivamente a membrana e termina o processo com pressão reduzida. Esta corrente é chamada de permeado. O gás natural, livre (ou com baixa concentração) de CO₂ é denominado de retido.

A figura 6 ilustra de modo bem simplificado o processo de separação de gás com membrana.

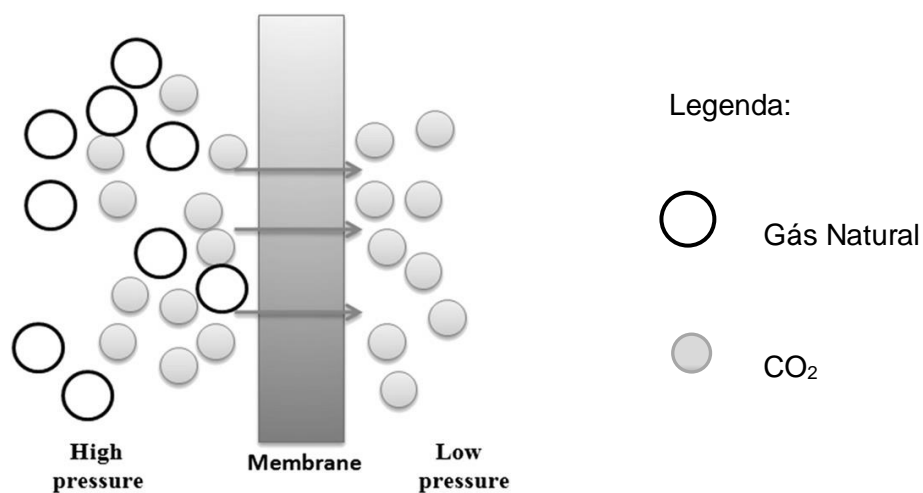


Figura 6: Tecnologia de membranas para separação de CO₂ (Fonte: Mondal *et al.*, 2012).

O processo de separação por membrana é contínuo. O tempo de resposta do sistema de membranas é essencialmente instantâneo.

Na revisão bibliográfica a seguir, a tecnologia de membrana será mais detalhada.

3. Revisão Bibliográfica

Os principais processos de óleo, gás e água são bem conhecidos nas instalações de produção de petróleo *offshore*. Diversos livros e publicações foram escritos a este respeito. Já a captura do CO₂ do gás natural nas instalações é um assunto menos explorado, que vem ganhando importância na última década, principalmente pela questão ambiental.

Muitos artigos podem ser encontrados na literatura tratando da captura do CO₂ em diversos segmentos industriais. Para esta dissertação, foram selecionados mais de 30 documentos sobre o assunto, a serem analisados. A mudança climática causada pela emissão de gases de efeito estufa - como o CO₂ - foi a motivação para dezesseis artigos (Figuerola *et al.*, 2008; Gibbins & Chalmers, 2008; Aydin *et al.*, 2010; Brunetti *et al.*, 2010; Hussain & Hägg, 2010; Merkel *et al.*, 2010; Hongjun *et al.*, 2011; Kurokawa *et al.*, 2011; Pires *et al.*, 2011; Mondal *et al.*, 2012; Adewole *et al.*, 2013; Iribarren *et al.*, 2013; Saygin *et al.*, 2013; Shao *et al.*, 2013; Vaccarelli *et al.*, 2014). E o consumo de energia também tem sido um assunto bastante explorado atualmente, como se pode verificar nos seguintes artigos: Chakma (1997); Oliveira & Hombeeck (1997); Gibbins & Chalmers (2008); Zhao *et al.* (2009); Hussain & Hägg (2010); Kotowicz *et al.* (2010); Merkel *et al.* (2010); Kurokawa *et al.* (2011); Amrollahi *et al.* (2012); Mondal *et al.* (2012); Yeo *et al.* (2012); Adewole *et al.* (2013); Gazzani *et al.* (2013); Iribarren *et al.* (2013); Kazama e Haraya (2013); Maia (2013); Saygin *et al.* (2013); Shao *et al.* (2013); Desideri & Antonelli (2014).

Como já citado anteriormente, há três métodos de captura de CO₂ antropogênico: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão, sendo que o mais estudado é o primeiro. Neste levantamento, dezessete artigos se referem a pós-combustão, enquanto que onze se referem à pré-combustão e apenas nove, à oxi-combustão. Os nove artigos que se referem à oxi-combustão citam também a pós-combustão e a pré-combustão e são eles: Davison & Thambimuthu (2005); Figuerola *et al.* (2008); Gibbins & Chalmers (2008); Aydin *et al.* (2010); Brunetti *et al.* (2010); Merkel *et al.* (2010); Pires *et al.* (2011); Mondal *et al.* (2012); Gazzani *et al.* (2013). Os outros oito autores que citam pós combustão são: Zhao *et al.* (2009); Kotowicz *et al.* (2010); Belaisaoui *et al.* (2012); Goto *et al.* (2013);

Iribarren *et al.* (2013); Shao *et al.* (2013); Desideri & Antonelli (2014) e Vaccarelli *et al.* (2014). Os artigos que citam pré-combustão, além dos nove já mencionados são: Scholes *et al.* (2010) e Desideri & Antonelli (2014). É interessante notar que, dos onze artigos que citam captura de CO₂ em plantas de geração de energia, todos eles citam a pós-combustão, mas nem todos citam a pré-combustão. Isso acontece pois a maioria das plantas que captura CO₂ em seu processo de geração de energia faz isso após a combustão do gás, carvão ou qualquer que seja o combustível. Os artigos que mencionam as plantas de geração de energia são: Davison & Thambimuthu (2005); Brunetti *et al.* (2010); Kotowicz *et al.* (2010); Merkel *et al.* (2010); Mondal *et al.* (2012); Gazzani *et al.* (2013); Goto *et al.* (2013); Iribarren *et al.* (2013); Shao *et al.* (2013); Desideri & Antonelli (2014) e Vaccarelli *et al.* (2014).

O CCS engloba não só a captura, mas também o transporte e o armazenamento do CO₂. Entretanto, como o foco deste trabalho é a primeira etapa, poucos artigos estudados se referem ao transporte e armazenamento. São eles: Gibbins & Chalmers, (2008); Aydin *et al.* (2010); Pires *et al.* (2011); Goto *et al.* (2013) e Iribarren *et al.* (2013).

Quanto às tecnologias usadas para a captura de CO₂ no gás natural geológico ou antropogênico, as mais estudadas são: absorção, adsorção, separação criogênica e uso de membranas. Alguns artigos citam a combinação de algumas delas. A tecnologia mais amplamente utilizada é a absorção, que foi tratada em doze artigos (Chakma, 1997; Davison & Thambimuthu, 2005; Figueroa *et al.*, 2008; Gibbins & Chalmers, 2008; Hongjun *et al.*, 2011; Pires *et al.*, 2011; Amrollahi *et al.*, 2012; Mondal *et al.*, 2012; Yeo *et al.*, 2012; Goto *et al.*, 2013; Iribarren *et al.*, 2013; Desideri & Antonelli, 2014). A adsorção, por sua vez foi citada em nove artigos (Davison & Thambimuthu, 2005; Figueroa *et al.*, 2008; Hongjun *et al.*, 2011; Pires *et al.*, 2011; Mondal *et al.*, 2012; Yeo *et al.*, 2012; Gazzani *et al.*, 2013; Goto *et al.*, 2013; Iribarren *et al.*, 2013) e a separação criogênica, em sete (Davison & Thambimuthu, 2005; Figueroa *et al.*, 2008; Brunetti *et al.*, 2010; Pires *et al.*, 2011; Mondal *et al.*, 2012; Goto *et al.*, 2013; Iribarren *et al.*, 2013).

O uso de membrana é a tecnologia que será abordada no presente trabalho. Por este motivo, a pesquisa bibliográfica é voltada a ela, sendo mencionada em vinte e sete artigos. Desses artigos, dezoito descrevem, com certa riqueza de

detalhes, os materiais utilizados na sua confecção e dezoito artigos apresentam cálculos, diagramas e gráficos das propriedades e aplicações das membranas. Os artigos que descrevem a composição das membranas são: Bhide & Stern (1993); Baker (2002); Davison & Thambimuthu (2005); Baker & Lokhandwala (2008); Figueroa *et al.* (2008); Yang *et al.* (2009); Zhao *et al.* (2009); Brunetti *et al.* (2010); Hussain & Hägg (2010); Kotowicz *et al.* (2010); Merkel *et al.* (2010); Scholes *et al.* (2010); Belaissaoui *et al.* (2012); Pires *et al.* (2011); Rufford *et al.* (2012); Sholes *et al.* (2012); Yeo *et al.* (2012) e Adewole *et al.* (2013). Aqueles que apresentam cálculos, gráficos e diagramas são: Bhide & Stern (1993); Baker (2002); Baker & Lokhandwala (2008); Yang *et al.* (2009); Brunetti *et al.* (2010); Merkel *et al.* (2010); Kotowicz *et al.* (2010); Zhao *et al.* (2009); Scholes *et al.* (2010); Hussain & Hägg (2010); Belaissaoui *et al.* (2012); Rufford *et al.* (2012); Sholes *et al.* (2012); Yeo *et al.* (2012); Shao *et al.* (2013); Kazama e Haraya (2013); Adewole *et al.* (2013) e Vaccarelli *et al.* (2014). E os artigos que apenas citam as membranas, sem detalhes específicos são: Gibbins & Chalmers (2008); Iribarren *et al.* (2013) e Goto *et al.* (2013).

Doze artigos citam a captura do CO₂ do gás natural: Bhide & Stern (1993); Baker (2002); Davison & Thambimuthu (2005); Baker & Lokhandwala (2008); Yang *et al.* (2009); Rufford *et al.* (2012); Sholes *et al.* (2012); Yeo *et al.* (2012); Adewole *et al.* (2013); Gazzani *et al.* (2013); Maia (2013) e Vaccarelli *et al.* (2014). Destes, somente sete (Bhide & Stern, 1993; Baker, 2002; Baker & Lokhandwala 2008; Yang *et al.*, 2009; Rufford *et al.*, 2012; Sholes *et al.*, 2012; Maia, 2013) se referem à produção do gás natural em instalações de produção de petróleo *offshore*.

Observam-se nos artigos estudados que, os métodos e tecnologias de captura de CO₂ são assuntos que vêm sendo bastante explorados na última década. Por outro lado, a aplicação da captura de CO₂ no processo de produção de petróleo *offshore*, já é uma realidade, porém pouco estudada e divulgada. As novas instalações de produção de petróleo tipo FPSO já estão sendo fabricadas com unidades membranas para capturar o CO₂, produzido juntamente com o gás natural. Mas poucas foram as publicações encontradas na literatura científica que mostram a eficiência das membranas e o consumo de energia demandado por esse novo processo. Portanto, a intenção da presente dissertação é contribuir para o

enriquecimento do conhecimento sobre o processo de captura de CO₂ por meio de membranas. A tabela 5 mostra esta lacuna que tentará ser preenchida.

Tabela 5: Lacunas na referência bibliográfica

Autores	Ano	Captura CO₂	Membrana	Outras tecnologias	Gás Natural	Processamento de gás <i>offshore</i>	Análise energética	Análise exergética	Análise ambiental
Adewole, J. K. et al.	2013	X	X		X		X		X
Amrollahi, Z. et al.	2012	X		X			X		
Aydin, G., Karakurt, I.; Aydiner, K.	2010	X							X
Baker, R.	2002	X	X		X	X	X		
Baker, R.; Lokhandwala K.	2008	X	X		X	X	X		
Belaissaoui, B. et al.	2012	X	X						X
Beltrão R. L. C. et al.	2009	X	X	X	X	X			
Bhide B. D.; Stern S. A.	1993	X	X		X	X	X		
Brunetti, A. et al.	2010	X	X	X					X
Chakma A.	1997	X		X			X		
Davison, J.; Thambimuthu K.	2005	X	X	X	X				
Desideri, U.; Antonelli, M.	2014	X		X			X		
Figuerola J. D. et al.	2008	X	X	X					X
Gazzani, M.; Macchi, E.; Manzolini, G.	2013	X		X	X		X		
Gibbins, J.; Chalmers, H.	2008	X	X	X			X		X
Goto, K.; Yogo, K.; Higashii T.	2013	X	X	X					
Hongjun, Y. et al.	2011	X	X	X					X
Hussain, A.; Hägg M.-B.	2010	X	X				X		X
Iribarren, D.; Petrakopoulou F.; Dufour, J.	2013	X	X	X			X		X
Kazama, S.; Haraya, K.	2013	X	X				X		
Kotowicz, J.; Chmielniak, T.; Janusz-Szymanska, K.	2010	X	X				X		
Kurokawa, H.; Shirasaki, Y.; Yasuda I.	2011	X	X				X		X

Autores	Ano	Captura CO₂	Membrana	Outras tecnologias	Gás Natural	Processamento de gás <i>offshore</i>	Análise energética	Análise exergética	Análise ambiental
Maia J.L.P.	2013	X			X	X	X		X
Merkel, T.C. et al.	2010	X	X				X		X
Mondal, M.K.; Balsora H.K.; Varshney P.	2012	X	X	X			X		X
Oliveira, S.; Van Hombeeck M.	1997						X	X	
Pires, J.C.M. et al.	2011	X	X	X					X
Rufford, T. E. et al.	2012	X	X		X	X	X		
Saygin, D. et al.	2013	X					X		X
Scholes, C.A. et al.	2010	X	X						
Scholes, C.A.; Stevens, G. W.; Kentish S. E.	2012	X	X		X	X	X		
Shao P. et al.	2013	X	X				X		X
Vaccarelli, M.; Carapellucci, R.; Giordano L.	2014	X	X		X		X		X
Yang, D. et al.	2009	X	X		X	X	X		
Yeo Z.Y. et al.	2012	X	X	X	X		X		
Zhao L. et al.	2009	X	X				X		

As primeiras empresas de membrana entraram na indústria de processamento de gás natural na década de 1980, oferecendo sistemas de remoção de dióxido de carbono em concorrência à absorção.

A corrosão é um problema crítico de manutenção neste tipo de tecnologia (absorção). A degradação das aminas, por exemplo, se não for controlada, pode provocar corrosão e destruir o sistema em poucos dias. Segundo Baker & Lokhandwala (2008), o monitoramento constante, a necessidade regular de manutenção e bom preparo do operador dificulta o uso da tecnologia de absorção em locais remotos.

Membranas se tornaram uma alternativa atraente em locais onde as questões mencionadas anteriormente restringem as operações. Yang et al. (2009) vão além da vantagem da localização. Eles citam também, como pontos positivos das membranas o baixo custo de investimento, a simplicidade operacional, a baixa necessidade de manutenção, o tamanho compacto, a fácil escalabilidade e a preocupação ambiental.

Baker & Lokhandwala (2008) apresentam em seu artigo um diagrama que ilustra o efeito da vazão volumétrica e da composição (concentração do CO_2) do gás na escolha das tecnologias de separação dos gases. Entretanto, como os próprios autores ressaltam, esta figura apenas ilustra a aplicação de membranas quando a concentração de CO_2 é alta, não sendo uma métrica a ser aplicada em todos os casos.

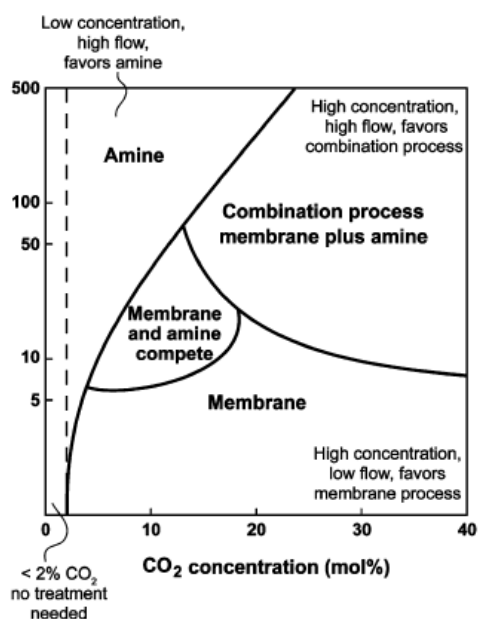


Figura 7: Efeito da vazão volumétrica e da composição do gás na escolha das tecnologias de separação dos gases (Fonte: Scholes et al, 2012).

Em outro artigo, Baker (2002) afirma que a vazão volumétrica e a composição do gás que será reinjetado através do EOR (*Enhanced Oil Recovery*), sofrem alterações significativas durante o tempo de vida útil do projeto. E as plantas de membrana conseguem se ajustar melhor que as plantas de amina para atender a estas mudanças do processo de separação.

A tabela 6, a seguir, apresenta informações de algumas tecnologias de separação de CO_2/CH_4 que permite, mais uma vez, afirmar que, para as instalações de produção de petróleo *offshore*, as unidades de membrana são as mais adequadas para a separação de CO_2/CH_4 .

As informações se referem ao agente separador, seletividade e potência necessária para a separação do gás natural. Os números indicam que o consumo energético é baixo e a seletividade é relativamente alta, ou pelo menos, o suficiente para atender a necessidade nas instalações.

Tabela 6: Diferentes tecnologias de separação de CO_2/CH_4 (Fonte: Rufford *et al*, 2012 adaptado)

Separação CO_2/CH_4	Agente separador	Seletividade $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	Potência $SP_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
Absorção química	Líquido absorvente	860	3300
Absorção física	Líquido absorvente	318	1900
Adsorção	Sólido adsorvente	2 - 8,5	6 - 22
Membrana	Membrana	15 – 20	20 - 40

$SP_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ calculado para a remoção do CO_2 de um gás de alimentação contendo 5% até atingir o teor de 2%.

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de uma membrana é necessária uma força motriz agindo sobre a mesma. Na sua grande maioria, os processos de separação com membranas utilizam como força motriz o gradiente de concentração, ou seja, a pressão parcial.

Dois parâmetros ditam o desempenho do processo: a permeabilidade, que determina o fluxo de um componente específico através da membrana, e a seletividade, que é a preferência da membrana em permitir a passagem de um componente em relação a outro (Scholes *et al.*, 2012).

A permeação dos componentes é descrita pelo mecanismo de sorção-difusão. Neste mecanismo assume-se que a espécie permeante no lado de alta

pressão da membrana se dissolve no polímero e difunde para o lado de menor pressão parcial, onde é desorvida. Os permeantes são separados por causa das diferenças das solubilidades dos componentes no material da membrana e das diferenças nas taxas de difusão através da membrana (Baker & Lokhandwala, 2008).

A seguir, é apresentada a expressão, derivada da Lei de Fick, que rege o transporte de gás através de membranas poliméricas densas, admitindo uma relação linear entre a concentração no polímero e a pressão na fase gasosa:

$$j_i = \frac{D_i K_i (p_{i_0} - p_{i_l})}{l} \quad (3.1)$$

onde j_i é a vazão volumétrica, l é a espessura da membrana, p_{i_0} é a pressão parcial do componente i na alimentação, e p_{i_l} é a pressão parcial do componente i no permeado. O coeficiente de difusão D_i indica a mobilidade das moléculas individuais do gás no material da membrana, e K_i (coeficiente de solubilidade do gás) é uma indicação do número de moléculas dissolvidas no material da membrana. O produto $D_i K_i$ pode ser escrito como P_i ($P_i = D_i K_i$), que é a permeabilidade de um componente em um polímero e determina o fluxo volumétrico de gás que a membrana pode processar. Ou seja, é o resultado das etapas de sorção, difusão e desorção através da membrana. A permeabilidade de membranas densas é geralmente expressa em Barrer, onde 1 barrer = 10^{-10} (cm³) cm cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹.

Bhide & Stern (1993) ressaltam que a alta pressão do gás de alimentação contribui para o aumento da vazão volumétrica pois, quanto maior p_{i_0} , maior é a diferença ($p_{i_0} - p_{i_l}$), que é diretamente proporcional à vazão volumétrica do permeado através da membrana.

O outro parâmetro de desempenho, que mede a capacidade de uma membrana para separar dois gases i e j , é a relação das suas permeabilidades, $\alpha_{i/j}$, denominado seletividade da membrana e pode ser escrito como:

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{D_i/D_j}{K_i/K_j} \quad (3.2)$$

D_i/D_j é a razão entre os coeficientes de difusão dos dois gases e representa o número de moléculas dissolvidas no material. É proporcional à razão entre o tamanho molecular dos dois permeantes. Nos materiais poliméricos vítreos, o coeficiente de difusão diminui com o aumento do tamanho da molécula, pois moléculas grandes interagem com mais segmentos da cadeia polimérica do que as pequenas. Desse modo, a razão sempre favorece a permeação das moléculas menores, tais como a água (de diâmetro cinético 2,65 Å), e o dióxido de carbono (diâmetro cinético de 3,30 Å) sobre os maiores, tais como metano (diâmetro cinético de 3,80 Å).

Sholes *et al.* (2012) explicam que separação não é apenas dependente do tamanho das moléculas, mas também depende da interação química entre os gases e o polímero, representada pela razão K_i/K_j .

K_i/K_j é a razão entre os coeficientes de solubilidade dos gases e é proporcional à condensabilidade relativa dos componentes i e j . O metano é menos condensável que quase todos os outros componentes no gás natural, o que favorece a permeação dos componentes não-metano nas membranas de polímeros vítreos.

Para todos os polímeros amorfos, o termo K_i/K_j de um determinado par de gases é relativamente constante, mas a magnitude do termo D_i/D_j é dependente da natureza do polímero da membrana e, em particular, da sua temperatura de transição vítrea. Abaixo da temperatura de transição vítrea, as cadeias poliméricas são essencialmente fixas. Nesta condição, o polímero está no estado vítreo e se comporta como um material rígido, duro, quebradiço (como vidro), e a diferença do tamanho das moléculas que permeiam a membrana é grande. Se o polímero estiver acima da temperatura de transição vítrea, as cadeias de polímero passam a não ser fixas. O dióxido de carbono é mais bem separado por membranas de polímeros no estado vítreo. (Baker & Lokhandwala (2008).

Rufford *et al* (2012) categorizam as membranas de separação de gás conforme seus materiais de construção: orgânicas (poliméricas), inorgânicas (carbono, zeólita, cerâmica ou metal) e de matriz mista.

A escolha do material a ser utilizado na fabricação de uma membrana deve ser criteriosa para atender aos requisitos da aplicação. Primeiramente devem-se analisar as vazões e as seletividades favoráveis para a separação de uma mistura

gasosa. O desempenho da membrana deve então ser avaliado com relação às condições de operação, resistência mecânica, durabilidade e habilidade do polímero em resistir ao fenômeno de plastificação. Finalmente, a eficiência de separação deve ser analisada considerando os custos envolvidos em cada caso (Pabby *et al.*, 2008).

Atualmente, o mercado fornece uma grande variedade de polímeros que oferecem propriedades como baixo custo, boa permeabilidade, estabilidade mecânica e fácil processabilidade para a separação de gases.

Membranas do polímero acetato de celulose foram as primeiras utilizadas comercialmente e, segundo Scholes *et al.* (2012), 80% das membranas fabricadas atualmente são deste material.

Outro polímero que passou a ser aplicado na última década foi a poliimida, que apresenta melhor permeabilidade e seletividade que o acetato de celulose. Baker (2002) expôs o resultado de uma comparação entre os dois materiais. A membrana de poliimida foi utilizada no lugar da membrana de celulose e com isso houve redução de 75% na perda de metano na corrente do permeado, redução de 40% na área ocupada e melhora de 35% na eficiência do compressor. No entanto, a membrana de poliimida requer um pré tratamento mais rigoroso (e caro), pois seu desempenho na presença de impurezas de gás em condições reais é muito aquém das condições controladas em laboratório.

Uma classe de composto usada na fabricação de membranas é o perfluorado. A grande vantagem deste material é que, diferentemente do acetato de celulose e da poliimida, ele é resistente à plastificação, mas, a desvantagem é seu alto custo de fabricação.

Outros materiais, tais como membranas inorgânicas, demonstram alto desempenho nas pesquisas feitas em laboratórios, mas a fabricação ainda é muito cara para competir com os módulos poliméricos atuais.

De maneira geral, as membranas poliméricas têm sido o foco de comercialização devido a sua facilidade de fabricação. Ainda assim, Scholes *et al.* (2012) salienta que mesmo entre os polímeros, apenas um pequeno número, de centenas desenvolvidos em laboratórios, têm atingido o seu potencial comercial.

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias, podendo ser divididas em duas categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos

componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana. A membrana denominada porosa apresenta um número significativo de poros em sua estrutura e o transporte do permeado ocorre devido à diferença de tamanhos entre as substâncias e os poros da membrana.

As membranas podem também ser classificadas como simétrica e assimétrica, como mostra a figura 8. Membranas simétricas são aquelas que apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As assimétricas apresentam variação na morfologia ao longo da seção transversal, sendo formada por uma camada mais fina suportada por uma estrutura porosa. Se ambas as estruturas são constituídas de um único material são chamadas de integrais, caso contrário, são chamadas de compostas. A figura 9 apresenta o esquema de uma membrana composta.

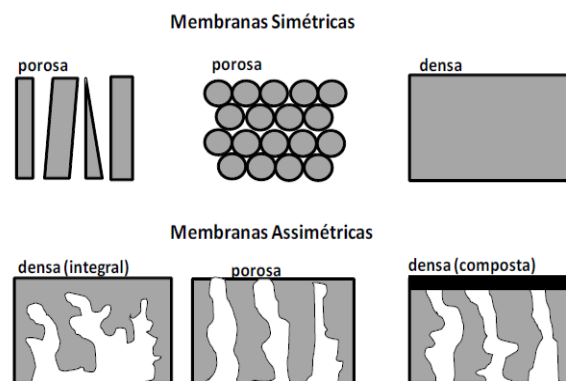


Figura 8: Morfologia das membranas (Fonte: adaptado de Ambrosi, 2012).

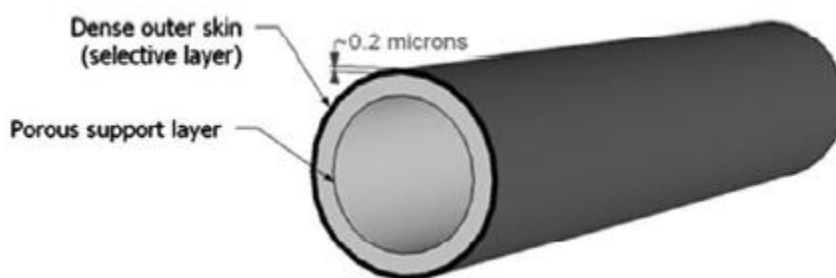


Figura 9: Esquema de membrana composta (Fonte: Rufford *et al*, 2012)

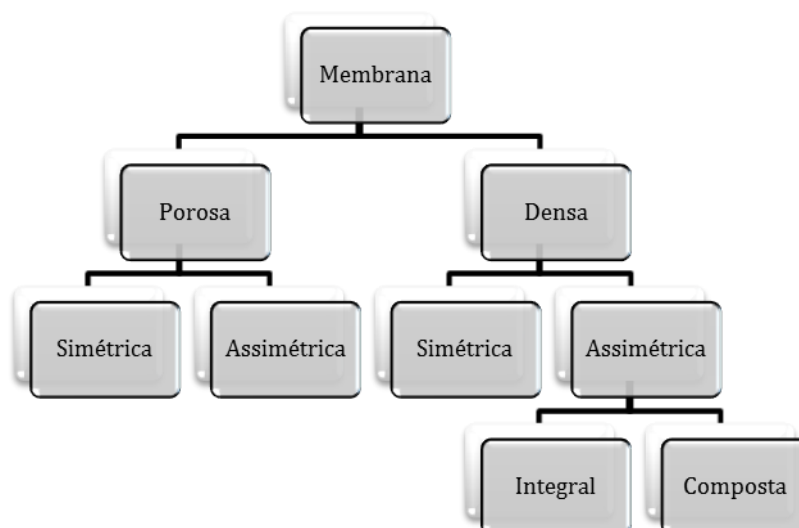


Figura 10: Classificação das membranas (Fonte: adaptado Grava, 2013).

A figura 10 apresenta a classificação das membranas de acordo com suas características. Segundo Baker & Lokhandwala (2008), as membranas compostas foram desenvolvidas para melhorar a eficiência operacional. Uma base microporosa é utilizada como suporte para proporcionar a resistência mecânica necessária e uma ou mais camadas finas de polímero de permeabilidade seletiva são sobrepostas ao suporte para executar a separação. Zeólita, que é um material inorgânico, tem sido combinado com o acetato de celulose nas membranas compostas para melhorar e estabilizar o desempenho do processo.

As membranas comerciais usadas na separação do gás natural são predominantemente poliméricas e densas (não-porosas).

Um método notório para comparar o desempenho de vários materiais de membrana é o de Robeson, mostrado na figura 11, que analisa a seletividade da membrana polimérica em relação à permeabilidade (Rufford *et al*, 2012). Segundo Robeson, ao relacionar o log do fator de separação versus o log da permeabilidade do gás mais permeável para os diferentes materiais poliméricos, obtém-se uma linha virtual, acima da qual se encontram poucas membranas. Esta linha que une os polímeros de maior seletividade é chamada de "limite superior". O limite superior destaca o desempenho máximo esperado pelas membranas poliméricas para a separação de gás. Este limite pode ser considerado um parâmetro de referência para grupos de pesquisa que têm procurado desenvolver novos materiais de melhor desempenho.

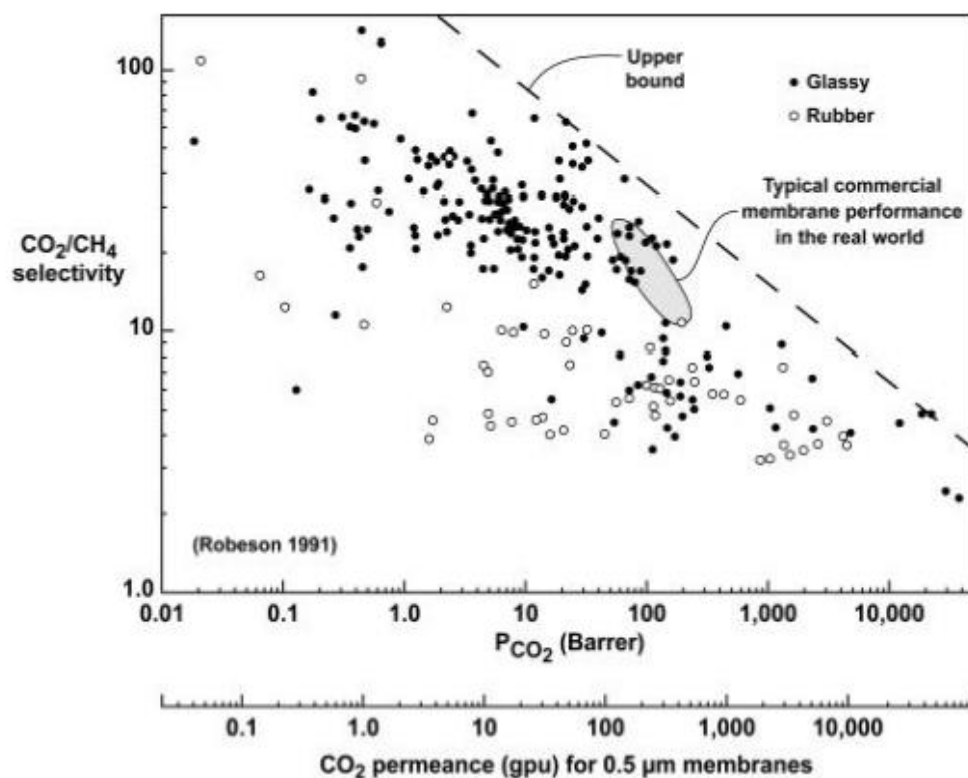


Figura 11: Método de Robeson para comparação do desempenho de membranas (Fonte: Baker & Lokhandwala, 2008).

Independente do material, as membranas utilizadas na separação de gás natural são dispostas em módulos e fabricadas sob duas formas geométricas: planas ou cilíndricas. Os módulos planos podem ser em espiral ou em placa/quadro e os módulos cilíndricos podem ser capilares, com fibras ocas ou tubulares. Nas instalações de petróleo *offshore* são mais comuns: (i) módulo cilíndrico com fibras ocas, figura 12 e (ii) módulo plano em espiral, figura 13.

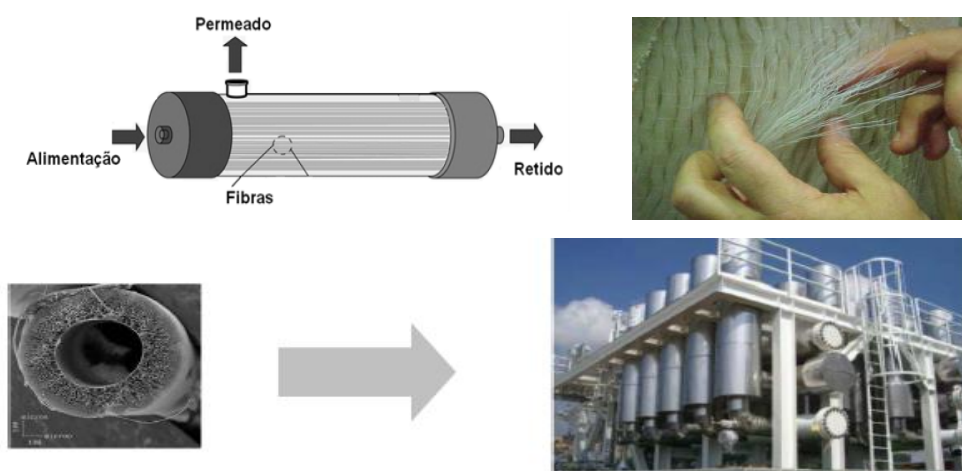


Figura 12: Esquema e fotos de módulo cilíndrico de membrana com fibras ocas (Fonte: Grava, 2013)

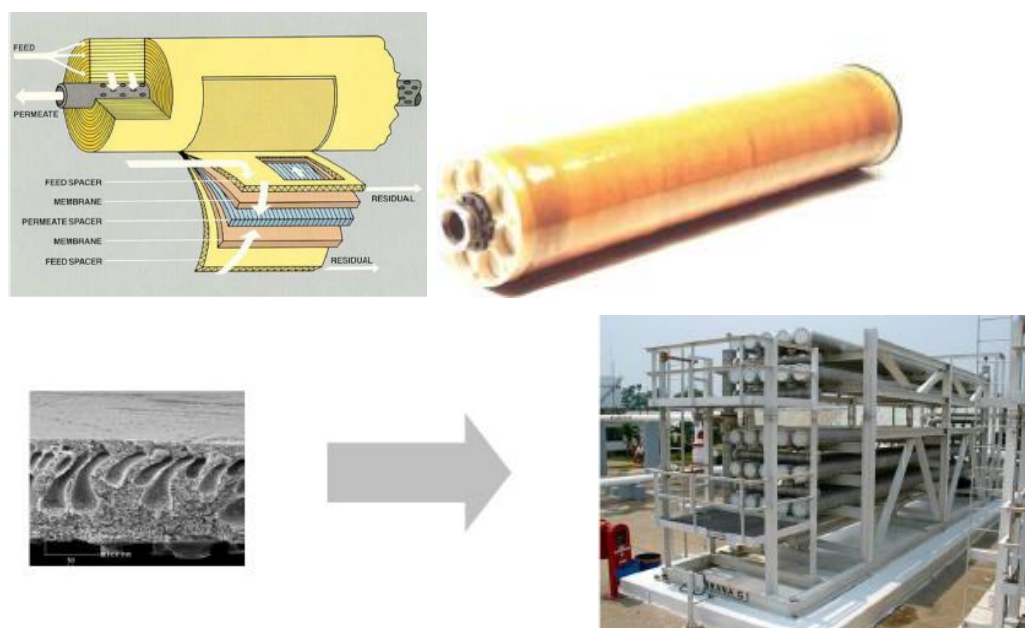


Figura 13: Esquema e fotos de módulo plano em espiral (Fonte: Grava, 2013)

Cada tipo apresenta vantagens e desvantagens em diferentes aspectos. A seguir, é apresentada uma comparação, feita por Grava (2013), dos tipos fibra oca e espiral em relação à resistência de pressão, tolerância à condensação de líquidos, superaquecimento do gás na entrada, complexidade da inspeção, área ocupada, custos de instalação e custos de operação, que é composto entre outros itens, pelo consumo de energia.

Tabela 7: Comparação dos tipos de membrana (Fonte: Grava, 2013)

	Fibra Oca	Espiral
Resistência à pressão	↓	↑
Tolerância à condensação de líquidos	↑	↓
Superaquecimento do gás	↓	↑
Inspeção / Manutenção	↓	↑
Área ocupada	↓	↑
Custo de instalação (CAPEX)	↑	↓
Custo de Operação (OPEX)	↓	↑

Segundo Baker & Lokhandwala (2008), para projetar uma membrana de remoção de CO₂, é necessário analisar os seguintes fatores:

- (i) A seletividade e permeabilidade da membrana,

(ii) a concentração de dióxido de carbono do gás,

(iii) o preço do gás natural - em 2014, segundo o IBP, a média de preço do gás natural *US Henry Hub* (referência para o gás natural produzido no Brasil) foi de US\$4,35/MMBTU,

(iv) a localização da planta - em uma instalação *offshore*, por exemplo, o peso, o espaço ocupado e a simplicidade de operação são fundamentais; já numa planta onshore, o custo total é mais significativo.

Rufford et al. (2012) listam mais alguns fatores, tais como: (i) volume de gás a ser processado, (ii) condição (pressão e temperatura) do gás de alimentação, (iii) a concentração dos contaminantes no gás de alimentação (iv) a pureza necessária das correntes, (v) número de estágios necessários.

Há várias configurações diferentes, quanto ao número de estágios necessários.

Uma possível configuração, considerada a mais simples, é com apenas um estágio de separação. Neste caso, não há necessidade de equipamentos rotativos, a manutenção requerida é mínima, assim como o peso e espaço do equipamento. Baker & Lokhandwala (2008) estimam que a perda de metano para o permeado esteja entre 10% e 15%. Mas, para alcançar altos graus de separação, é necessário usar mais de um estágio. Dois ou mais estágios já requerem maior espaço na planta, tornando-a muito mais pesada.

Duas configurações diferentes são possíveis em plantas com mais de um estágio de separação.

Uma das configurações tem como objetivo minimizar a perda de hidrocarbonetos, portanto, o permeado (corrente rica em CO₂) que sai do primeiro estágio é o que passa para o segundo estágio, evitando que certa quantidade de hidrocarboneto (metano, principalmente) seja reinjetado de volta ao reservatório junto com o CO₂. Mas para isso, é necessário comprimir o permeado do primeiro estágio para passá-lo pelo segundo estágio. Por isso, a desvantagem desta configuração é o elevado custo de investimento e de operação, além do já citado aumento do peso e espaço da planta. A vantagem é a maior recuperação de hidrocarboneto e, portanto, maior retorno econômico no processo pela venda do gás.

A cada estágio, o gás é recomprimido e a perda se torna cada vez menor. Conforme afirmam Davison e Thambimuthu (2005), isso faz aumentar a

complexidade do processo o que resulta em aumento de custo e de energia. Há, portanto um *trade-off* entre o aumento do consumo de energia para a recompressão do gás a cada estágio e a redução da perda de metano. Yang *et al.* (2009) estimam que a energia requerida entre os estágios é de 107,5 kJ/m³ do gás de alimentação. Estes mesmos autores (Yang *et al.*, 2009) afirmam que o consumo de energia na separação de gases usando membrana é menor quando comparado com o uso de amina, mesmo se for necessário dois estágios para a separação.

A outra configuração tem como objetivo reduzir a concentração de CO₂ no retido (corrente de gás natural). No entanto, só é necessário quando a concentração de CO₂ no gás natural de entrada é muito alta. Neste caso, como não há perda de pressão significativa no lado do retido, não é necessário um compressor entre os estágios. Os permeados dos dois estágios são coletados em conjunto, porém a perda de hidrocarbonetos é alta, ou seja, grande quantidade de hidrocarboneto é reinjetado de volta no reservatório, junto com o CO₂.

Nas instalações de produção de petróleo *offshore* do pré-sal da Bacia de Santos, os projetistas optaram por apenas um estágio de membrana, reduzindo assim o custo de investimento e principalmente, o de operação.

É necessário considerar também qual será a destinação do gás natural e da corrente de CO₂ após a separação. Para o CO₂ tem-se, como exemplos, a recuperação de petróleo (EOR), o armazenamento do CO₂ e até mesmo a ventilação do CO₂ na atmosfera. Já o gás natural, geralmente é usado como combustível na própria planta e também é usado para fazer *gas lift*. O excedente pode ser exportado ou reinjetado.

Este trabalho foca na reinjeção do CO₂ no reservatório de petróleo para reduzir a viscosidade do óleo e empurrar os fluxos no reservatório. Este processo é o EOR - recuperação avançada de óleo, citado anteriormente. Cerca de 5% de óleo de EUA é produzido através de EOR. Quanto ao gás natural, este trabalho analisará apenas a alternativa da exportação, mas num projeto real, é a análise político-econômica quem define entre a exportação, a reinjeção ou qualquer combinação entre ambas as alternativas.

Todas essas considerações têm importantes impactos na viabilidade técnico-econômica do projeto, no consumo de energia e nos seus custos.

Mondal *et al* (2012) mostram que, utilizando a tecnologia de membranas para separação de CO₂, a energia necessária por unidade de massa de CO₂ capturado fica entre 0,5 e 6 MJ/kg de CO₂.

Após a captura, o CO₂ é comprimido para reduzir seu volume e permitir o transporte para locais de armazenamento ou então para ser reinjetado. Para Goto *et al.* (2013), dois parâmetros são necessários para estimar as necessidades energéticas de um processo compressão de CO₂. O primeiro parâmetro é a pressão de um alvo de compressão. Goto *et al* (2013) apresentam os estudos de Bolland & Undrum e Lucquiaud & Gibbins que avaliaram a energia demandada para vários alvos compressão. Em seus estudos, Lucquiaud & Gibbins apud Goto *et al.* (2013) descobriram que a energia necessária para um aumento de 10 bar (1 MPa) num alvo de compressão foi de 1,2 kW h / t CO₂ e Bolland & Undrum apud Goto *et al.* (2013) chegaram ao valor de 1,5 kW h / t CO₂. O outro parâmetro necessário para estimativas de energia de compressão é a pressão inicial do fluxo de CO₂ comprimido. O CO₂ deve ser comprimido até o estado supercrítico antes do transporte e/ou armazenamento. Se a fase gasosa CO₂ é pressurizada, o estado físico do CO₂ torna-se denso a 73,1 bar e 31,1 °C, o ponto crítico. Goto *et al.* (2013) citam como exemplo os casos de Snøhvit e Weyburn. No primeiro caso, o CO₂ é comprimido a 80-140 bar na planta de GNL onshore e transportado para ser reinjetado *offshore*. Nos dutos de Weyburn, a pressão do CO₂ atinge 152 bar.

Correntes de gás natural podem conter partículas finas e vapores de hidrocarbonetos que podem facilmente acumular na superfície da membrana. Além disso, alguns componentes do gás podem plastificar e degradar a membrana. Portanto, o pré-tratamento da corrente de gás natural é necessário para controlar a plastificação, a condensação e a incrustação de hidrocarbonetos nas membranas.

O efeito de plastificação é originário das fortes interações entre um ou mais permeantes presentes na mistura e a matriz polimérica.

Para membranas poliméricas no estado vítreo, o comportamento típico da mistura de gases na permeação a baixas pressões é de redução na permeabilidade com o aumento da pressão (Wessling *et al.*, 1991; Kanehashi *et al.*, 2007 apud Ambrosi, 2012). Entretanto, existe um ponto no qual a permeabilidade passa a aumentar com a elevação da pressão, e essa corresponde à pressão de plastificação.

O problema da formação de condensado na superfície da membrana é ilustrado na Figura 14. Esta figura mostra duas curvas de envelope de fases para prever o ponto de condensação de misturas de gás natural complexas. Em temperatura elevada, a mistura de gás natural existe como uma única fase. No entanto, quando o gás é arrefecido, hidrocarbonetos pesados do gás atingem seus valores de saturação e assim ocorre a condensação. O ponto de orvalho é a temperatura à qual inicia a condensação e o gás entra na região bifásica do envelope de fase. A temperatura do ponto de orvalho é dependente da pressão e da concentração de hidrocarbonetos pesados na mistura de gases.

Quando o gás passa pela membrana, o dióxido de carbono e uma baixa concentração de metano são removidos no permeado. Como as membranas são relativamente impermeáveis aos hidrocarbonetos mais pesados, estes componentes são retidos e concentrados no retido (gás residual). Este aumento na concentração de hidrocarbonetos pesados no gás faz com que o envelope de fase se desloque para temperaturas mais elevadas, provocando a condensação de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, danificando a membrana.

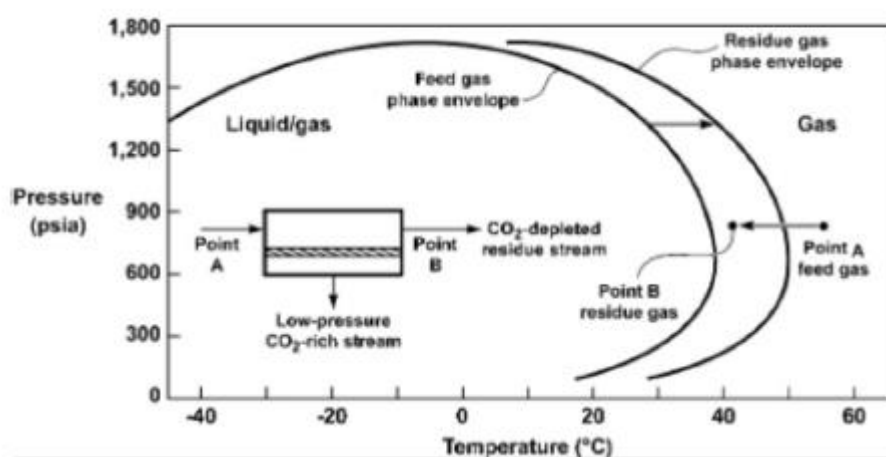


Figura 14: Gráfico da mudança no envelope de fases do CO₂. (Fonte: Baker & Lokhandwala, 2008).

A solução para a condensação descrita anteriormente é o pré-tratamento, através de dois processos: (i) desidratação - remoção de água - e (ii) ajuste do ponto de orvalho - remoção de hidrocarbonetos mais pesados. Conforme Baker & Lokhandwala (2008), a complexidade deste pré-tratamento é dependente das membranas utilizadas e da natureza do gás a ser tratado. Membranas de acetato de

celulose, por exemplo, são particularmente sensíveis à água e, por conseguinte, a desidratação é imprescindível.

Nas instalações de produção de petróleo do pré-sal, a desidratação é feita através da adsorção, com peneiras moleculares. Já para a redução da temperatura no ajuste do ponto de orvalho, usa-se um ciclo de refrigeração ou expansão através de uma válvula JT. Este último é mais vantajoso, pois representa menor complexidade do ponto de vista operacional e menos riscos à segurança. (Mondal *et al.*, 2012).

4. Descrição do Sistema

A seguir serão apresentados maiores detalhes do tratamento de gás na instalação de produção *offshore*, pois é onde está inserida a captura de CO₂, que é o foco do presente trabalho.

A corrente gasosa obtida nos separadores é uma mistura de hidrocarbonetos leves cuja composição abrange desde o metano até hidrocarbonetos parafínicos mais pesados, além de teores variáveis de dióxido de carbono (CO₂), gás sulfídrico (H₂S), nitrogênio (N₂) e vapor d'água. Uma vez que o uso principal de gás natural é como combustível nas indústrias, comércios, veículos e residências, sabe-se que teores elevados de CO₂ e N₂ reduzirão seu poder calorífico. Além disso, o H₂S e o CO₂ são gases de caráter ácido, tornando-se corrosivos na presença de água. E o vapor d'água, a alta pressão e baixa temperatura, pode formar hidratos que bloqueiam as tubulações. O dano ao meio ambiente (aumento do efeito estufa) também deve ser considerado, corroborando com a necessidade do tratamento.

Portanto, o tratamento de gás visa a remoção da água (desidratação), a condensação dos componentes mais pesados (expansão Joule-Thompson) e a separação dos gases ácidos (captura de CO₂) presentes em sua composição.

A desidratação é o processo usado para: (i) remover a água a partir do gás natural e é necessária para evitar a formação de hidratos e a condensação de água livre em instalações de processamento e transporte; (ii) atender às especificações do teor de água e (iii) evitar a corrosão.

Os métodos para desidratação do gás natural podem ser:

- Absorção usando dessecantes líquidos,
- A adsorção utilizando dessecantes sólidos,
- Desidratação com CaCl₂,
- A desidratação por refrigeração,
- A desidratação por permeação de membrana,
- Desidratação por via gasosa,
- A desidratação por destilação.

Geralmente, nas instalações de produção *offshore*, o método mais usado para desidratar gás natural é através da absorção usando dessecantes líquidos, como glicóis (por exemplo, TEG – tri-etilenoglicol).

O caso do pré-sal constitui uma particularidade justamente pela presença dos gases ácidos (CO_2 e/ou H_2S) que exigem uma especificação mais restritiva na secagem, obtida somente através da adsorção usando dessecantes sólidos. Os sistemas consistem de duas torres: de adsorção e de regeneração.

Os dessecantes sólidos usados comercialmente são géis, aluminas ou peneiras moleculares. Nas instalações de produção de petróleo *offshore* o mais usado são as peneiras moleculares, fabricadas a partir de alumino silicatos.

As peneiras moleculares são os dessecantes sólidos que produzem os mais baixos pontos de orvalho e podem ser usados para desidratar gás natural com CO_2 .

A expansão Joule-Thompson ou ciclo de refrigeração é a etapa do tratamento de gás em que se ajusta o teor dos componentes mais pesados (C_3^+), para o acerto do ponto de orvalho, a fim de que não ocorra condensação do gás durante a captura de CO_2 , que é a etapa seguinte.

A figura 15 mostra o esquema do processamento de gás na instalação de produção de petróleo *offshore*.

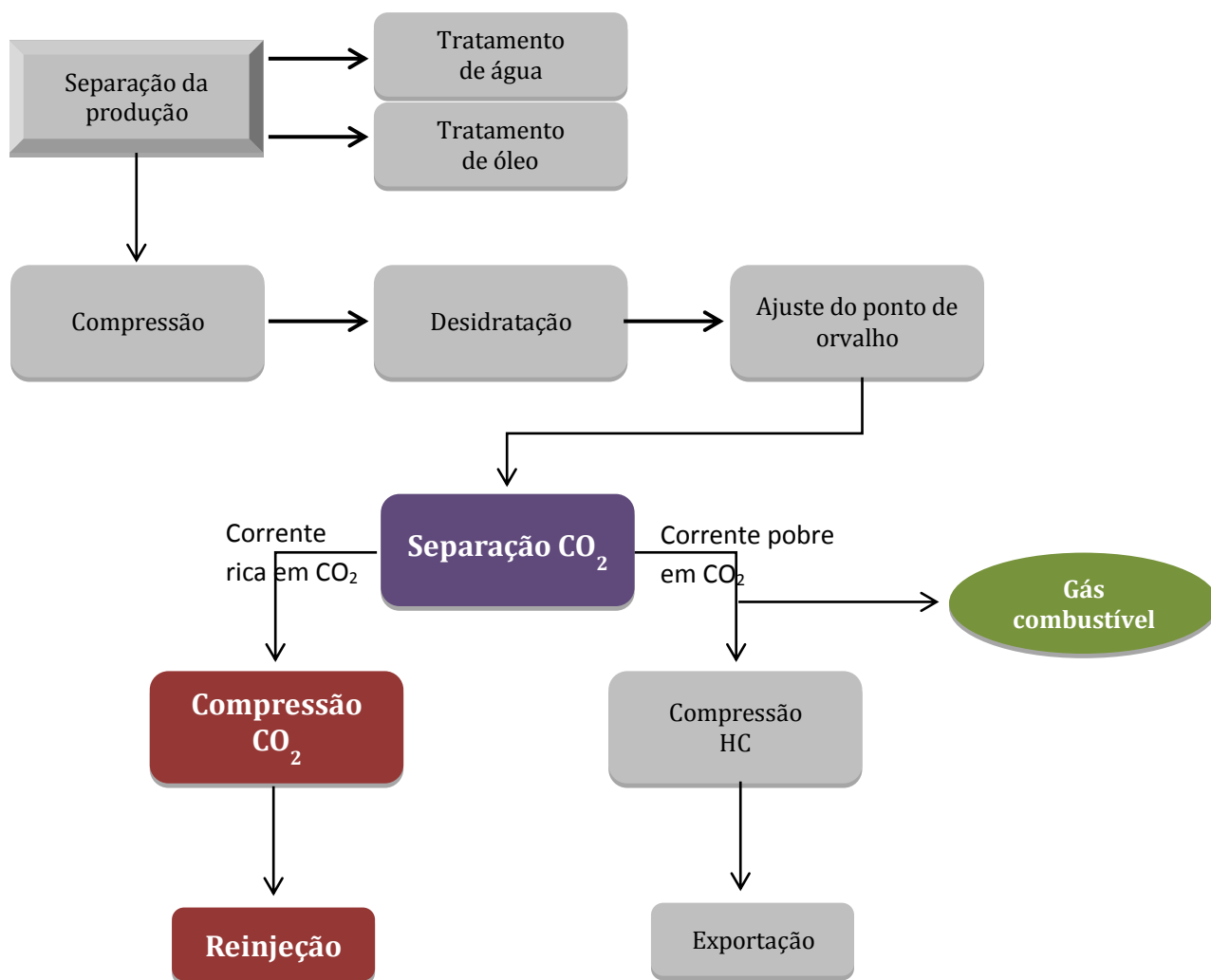


Figura 15 – Esquema do processamento de gás em uma instalação de produção *offshore* (Fonte: autor, 2015).

A seguir são descritas as especificações dos sistemas envolvidos na instalação de produção do pré-sal escolhida como base para esta análise.

4.1. Sistema de compressão de gás

O sistema de compressão de gás é composto por unidades recuperadoras de vapor (URV) e por compressores de alta pressão.

As unidades recuperadoras de vapor (URV) têm a função de garantir a pressurização dos gases advindos dos separadores de baixa pressão, equalizando a pressão com os gases advindos dos separadores de alta pressão de forma a garantir a alta pressão na sucção do compressor.

Os compressores transferem energia para um fluido gasoso mediante trabalho mecânico, com a finalidade de aumentar a pressão do fluido no sistema. Eles podem ter um único ou múltiplos estágios. No caso de múltiplos estágios, há trocadores de calor intermediários acoplados para reduzir a temperatura entre cada estágio do processo. O condensado formado por consequência da compressão e do arrefecimento é retirado em vasos separadores.

O processamento de gás da unidade de produção de petróleo *offshore* analisada é composto por quatro sistemas de compressores.

O primeiro sistema de compressão, chamado de compressor A, é formado por dois compressores instalados em paralelo (um em operação e o outro, em contingência). É composto por apenas um estágio de compressão e acionado por motogerador, com potência de 9.9 MW. A capacidade de vazão é de 5 milhões Sm³/dia. A pressão de referência de sucção é em torno de 1.800 kPa e a pressão de descarga é de 5.200 kPa.

O segundo sistema de compressão - compressor B - é semelhante o primeiro, em que um compressor opera e o outro é contingência. É composto por dois estágios de compressão em série. O acionamento do compressor se dá por meio de um motogerador, com potência de 10 MW. A capacidade de vazão é de 3,25 milhões Sm³/dia. A pressão de referência de sucção é de 4.500 kPa e a pressão de descarga, 25.000 kPa.

Uma parcela do gás natural que sai da membrana, após a captura do CO₂ é usado como gás combustível nas turbinas do sistema de geração de energia elétrica e nas turbinas a gás. O restante (maior parcela) passa pelo compressor principal B e após comprimido, tem dois principais destinos:

- Exportação para unidades de processamento de gás natural (UPGN) em terra, que processam o gás segundo as especificações da ANP e o enviam para consumo.
- *Gas Lift*, que é uma das técnicas que facilitam a elevação e o escoamento da carga. O gás é injetado na coluna de produção através de seu anular, o que reduz o peso da coluna de petróleo, e conseqüentemente aumenta o diferencial de pressão entre o reservatório de petróleo e o poço produtor.

Após a separação do gás natural rico em CO₂ em duas correntes (CO₂ e gás natural pobre em CO₂), conforme mostrado na figura 16, a corrente do CO₂, que

sai das membranas a baixa pressão, entra no sistema de compressão e atinge uma pressão de descarga de, aproximadamente, 25.000 kPa. Este sistema é composto por dois compressores que operam em paralelo e cada um possui quatro estágios operando em série. A vazão que cada compressor suporta é de 1,39 milhão Sm^3/dia . Assim como os compressores principais A e B, os compressores de CO_2 também são centrífugos, porém são alimentados por turbinas a gás, de 12 MW.

O sistema de compressão para reinjeção é composto por dois compressores, sendo um em operação e o outro em contingência. A pressão de sucção pode ser de até 25.000 kPa e a pressão de descarga pode atingir 55.000 kPa. A capacidade nominal da vazão é de 4,18 milhões de Sm^3/dia . Após a compressão, o gás é reinjetado na formação geológica através de poços injetores.

O gás à baixa pressão, oriundo principalmente do separador atmosférico, apresenta pressão muito reduzida, insuficiente para enviá-lo ao sistema de compressão de alta pressão. Portanto, ele é comprimido através da Unidade Recuperadora de Vapor (URV) até a pressão de sucção dos compressores de alta. A URV é formada por compressor parafuso (deslocamento positivo) acionado por motor elétrico e funciona como *booster* da compressão de alta para garantir equalização da pressão.

4.2. Desidratação – Peneira Molecular

A desidratação do gás natural é efetuada através da adsorção por peneiras moleculares. A configuração do sistema considera um número mínimo de 3 vasos contendo as mesmas dimensões.

A regeneração das peneiras moleculares é realizada por meio de aquecimento via resistência elétrica e/ou vapor e/ou água quente. Não é permitida a utilização de fluido óleo térmico e nem de gás aquecido diretamente pelos gases antropogênicos das turbinas para regeneração.

Um filtro coalescedor deve ser instalado a montante das peneiras moleculares para protegê-las contra carreamento de líquido. E dois filtros para retenção de partículas sólidas deverão ser instalados a jusante do sistema para proteção dos sistemas de ajuste do ponto de orvalho e remoção de CO_2 contra possível carreamento de partículas sólidas provenientes do leito das peneiras moleculares.

Um analisador online e amostradores devem ser instalados para determinar o teor de umidade no gás tratado pelas peneiras moleculares.

4.3. Ajuste de ponto de orvalho – *Dew point*

A necessidade e importância do ajuste do ponto de orvalho já foram mencionadas no capítulo anterior. Quanto à unidade estudada, seguem suas especificações:

- Pressão de saída: 5.000 kPa;
- Ponto de orvalho para o gás especificado: 10°C a 5.000 kPa

4.4. Captura de CO₂ - Membrana

A revisão bibliográfica já discorreu detalhadamente sobre a membrana. Para a descrição da unidade estudada, basta destacar que a unidade de captura de CO₂ opera de acordo com as seguintes especificações:

- Pressão de alimentação: 5.000 kPa;
- Pressão do permeado: 400 kPa;
- Pressão do retido: 4.800 kPa;

5. Análise energética em uma unidade de produção offshore

Um FPSO que opera nas áreas do pré-sal da Baía de Santos pode ser considerado um sistema aberto cuja entrada é predominantemente o petróleo - mistura de óleo, gás e água - e a saída é o conjunto das correntes de óleo especificado, gás natural, CO₂ e água. A força motriz do sistema pode ser obtida através da queima de parte do gás produzido na própria instalação.

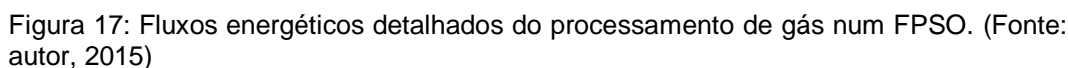
O primeiro processo físico que ocorre na unidade de produção é a separação das três correntes e posteriormente cada uma delas recebe seu devido tratamento. Como o foco desta dissertação é o processamento de gás, será desconsiderado todo o processamento do óleo e o tratamento da água. A única entrada considerada será o gás natural com alta concentração de CO₂ e as correntes de saída serão o gás natural pobre em CO₂ e a corrente rica em CO₂. Quanto à energia motriz, a fonte mais usada em FPSO é a queima de parte do gás produzido na própria instalação e por isso será o único insumo energético considerado neste trabalho.

A análise energética deste sistema pode ser ilustrada conforme figura 16:



Figura 16: Fluxos energéticos do processamento de gás num FPSO.

Uma visão mais detalhada dos fluxos considerados no presente trabalho é mostrada na figura 17:



5.1. Modelo matemático

5.1.1. Membranas

O primeiro deles - cenário base - é o mais provável durante a exploração do campo. O cenário 1 se refere ao início de produção de um campo, em que nem

todos os poços estão operando, portanto, a concentração de CO₂ ainda é relativamente baixa e a vazão volumétrica é reduzida. O cenário 2 é o cenário pessimista, em que a concentração de CO₂ já é muito alta, mesmo no início da produção do campo.

Estudos preliminares tentam evitar que reservatórios com estas características sejam desenvolvidos. Porém, por se tratar de uma característica geológica (da natureza), o risco se torna pouco controlável. Outros cenários foram criados, porém, as configurações dos compressores, projetados para determinadas faixas de vazão de gás na entrada e concentração de CO₂, não conseguem operar com valores superiores, sendo por isso, estes cenários desconsiderados.

Tabela 8: Condições termodinâmicas da corrente de gás natural de alimentação (Fonte: autor, 2015).

Cenário	Concentração CO ₂ (%)	Vazão entrada (MM Sm ³ /d)	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)
Base	15	4,5	5.000	48
1	15	3,0	5.000	48
2	45	3,0	5.000	48

As condições termodinâmicas de saída tanto do permeado (corrente rica em CO₂) quanto do retido (corrente de gás natural pobre em CO₂) foram determinadas através da solução de equações diferenciais de balanço de massa, balanço de energia e quantidade de movimento. Foi usado um simulador de separação de gases via permeação em membranas em Excel, desenvolvido pelo H₂CIN - Laboratório de Hidrorrefino, Engenharia de Processos e Termodinâmica Aplicada da Escola de Química da UFRJ. A figura 18 apresenta um exemplo de *template* deste simulador.

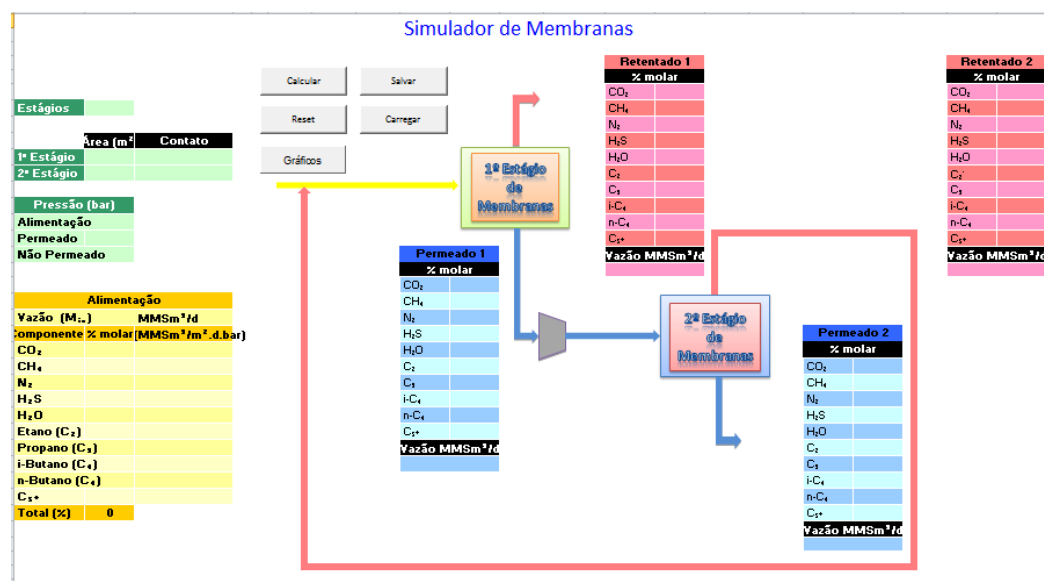


Figura 18: *Template* do simulador de separação de gases via permeação em membranas em Excel (autor: H₂CIN).

O cálculo da temperatura após resfriamento mediante expansão foi obtido no *software* REFPROP pelo coeficiente Joule-Thomson para cada uma das correntes.

REFPROP - NIST Reference Fluid Properties

File Edit Options Substance Calculate Plot Window Help Cautions

2: Permeado-CB: p = 0,4 MPa (51,576/45,369/0,7166/0,02173/0,00032114/2,1/0,1407/0,019629/0,046948/0,0094637)

	Temperature (K)	Pressure (MPa)	Density (kg/m³)	Volume (m³/kg)	Int. Energy (kJ/kg)	Enthalpy (kJ/kg)	Entropy (kJ/kg-K)	Cv (kJ/kg-K)	Cp (kJ/kg-K)	Joule-Thom. (K/MPa)	Z = Z(T, rho)
1	187,56	0,40000	6,5395	0,15292	466,17	527,34	3,6632	1,0498	1,4594	15,408	0,0097894
2	300,00	0,40000	3,9483	0,25328	590,53	691,84	4,3492	1,1597	1,5167	5,5488	0,99053
3	310,00	0,40000	3,8169	0,26199	602,29	707,09	4,3991	1,1764	1,5322	5,1645	0,99156
4	320,00	0,40000	3,6943	0,27069	614,21	722,49	4,4480	1,1939	1,5485	4,8143	0,99246
5	330,00	0,40000	3,5794	0,27937	626,31	738,06	4,4959	1,2120	1,5655	4,4944	0,99327
6	340,00	0,40000	3,4716	0,28805	638,58	753,80	4,5429	1,2307	1,5833	4,2014	0,99398
7	350,00	0,40000	3,3703	0,29671	651,04	769,73	4,5891	1,2499	1,6017	3,9323	0,99462
8	360,00	0,40000	3,2748	0,30536	663,69	785,84	4,6345	1,2696	1,6206	3,6847	0,99519
9	370,00	0,40000	3,1846	0,31401	676,54	802,14	4,6792	1,2896	1,6399	3,4564	0,99571
10	380,00	0,40000	3,0994	0,32264	689,58	818,64	4,7232	1,3100	1,6597	3,2455	0,99617
11	390,00	0,40000	3,0187	0,33127	702,83	835,34	4,7665	1,3307	1,6798	3,0505	0,99658
12	400,00	0,40000	2,9421	0,33989	716,28	852,24	4,8093	1,3516	1,7002	2,8697	0,99696

Figura 19: *Template* do programa REFPROP para cálculo das propriedades termodinâmicas compressores (Fonte: REFPROP).

O apêndice D apresenta os conceitos e premissas que devem ser considerados para o entendimento deste modelo.

Como mostrado na figura 17, o permeado (corrente rica de CO₂) que sai da membrana com baixa pressão, deve passar pelo compressor de CO₂ e, em seguida, pelo compressor da reinjeção. Parte do retido (gás natural pobre em CO₂) é usado como gás combustível para consumo próprio e o restante deve passar pelo

compressor de exportação, chamado de compressor principal B. Parte deste gás comprimido é usado para *gas lift* quando necessário e o restante é exportado para as UPGN para ser processado.

É importante entender que esta configuração de compressores é adequada para o cenário analisado, ou seja, produção de petróleo com alto teor de CO₂ visando a monetização do gás natural e aproveitamento do CO₂ para aplicação do método EOR através da reinjeção. Como já citado anteriormente, outras configurações são possíveis a depender do objetivo do projeto. Por exemplo, o projeto pode focar na produção apenas de óleo e optar por reinjetar todo o gás natural, juntamente com o CO₂. Neste caso, seria necessária apenas a separação do CO₂ do hidrocarboneto usado como gás combustível, ou seja, o compressor de CO₂ seria bem mais simples, enquanto que o compressor para reinjeção do gás deveria ser ainda mais robusto.

5.1.2. Compressores

A seguir são apresentadas as equações, premissas e condições da modelagem dos compressores envolvidos no processo foco deste trabalho, que são os compressores de CO₂ e reinjeção. O compressor principal A e o compressor principal B não serão analisados aqui, pois (nesta configuração) são comuns a qualquer instalação de petróleo, que capture ou não CO₂.

Primeiramente foram digitalizadas as curvas características dos compressores, fornecidas pelos fabricantes, no *software* Plot Digitizer. Posteriormente, cerca de quarenta pontos (valores de x e y) para cada curva foram plotados na plataforma computacional EES (*Engineering Equation Solver*) e curvas semelhantes às originais foram geradas. As linhas de tendência forneceram as equações polinomiais que foram usadas na programação no *software* EES. As equações fornecidas foram: pressão de descarga, eficiência politrópica e potência, em função da vazão volumétrica, que são mostradas a seguir, acompanhadas dos seus respectivos gráficos. Em cada gráfico foram destacados três pontos específicos. O ponto amarelo se refere ao caso base. O ponto lilás se refere ao cenário 1 e o ponto azul ao cenário 2, conforme descritos anteriormente.

Equação e figura da curva de pressão de descarga do estágio 1 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$P_{d_{C1}} = -0,00000747935 * V_{C1}^2 + 0,218149 * V_{C1} - 173,764 \quad (5.1)$$

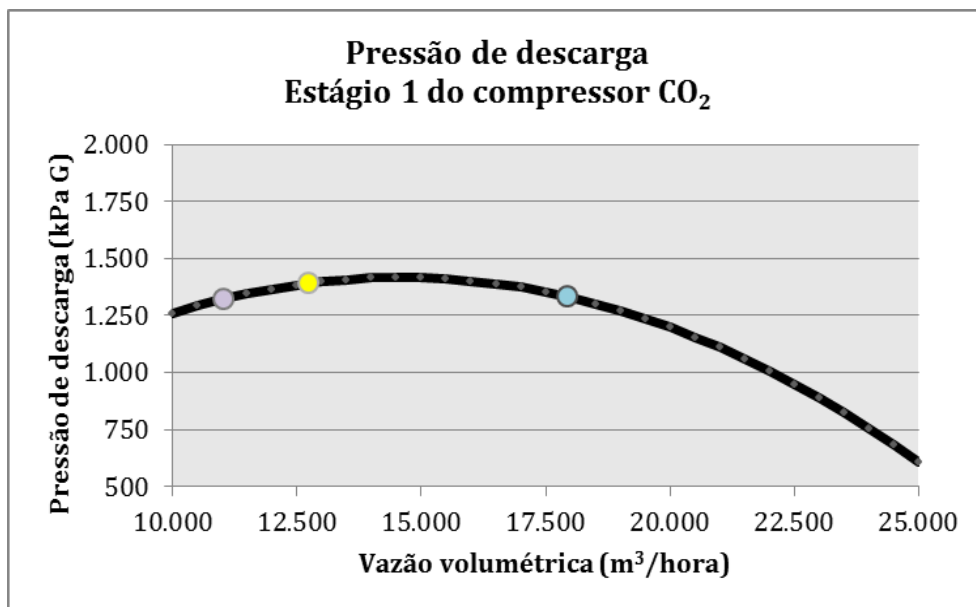


Figura 20: Curva da pressão de descarga no estágio 1 do compressor de CO₂.

Equação e figura da eficiência politrópica do estágio 1 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$\eta_{p_{C1}} = (-2,1489 * 10^{-7} * V_{C1}^2 + 0,00806292 * V_{C1} + 11,2173)/100 \quad (5.2)$$

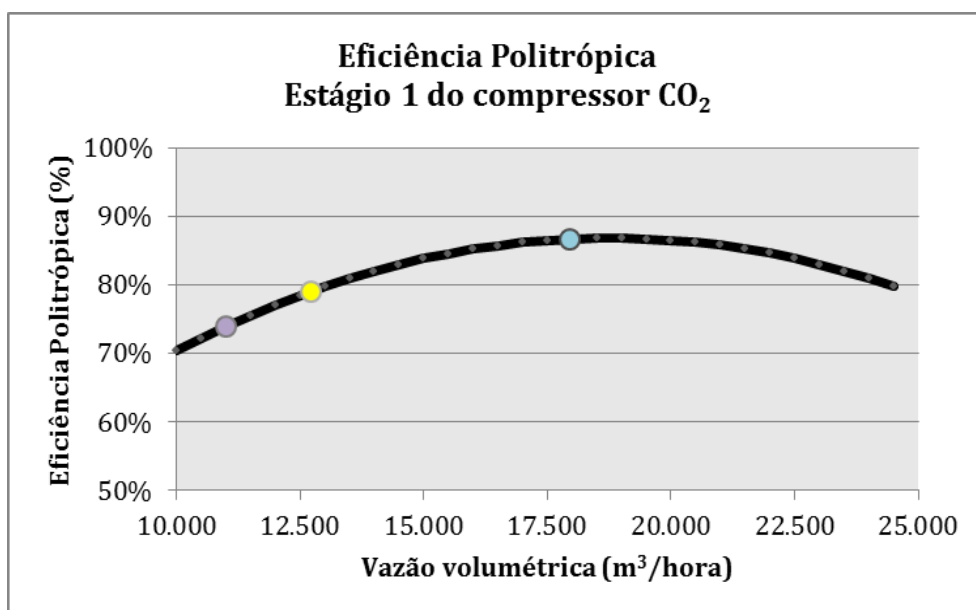


Figura 21: Curva da eficiência politrópica no estágio 1 do compressor de CO₂.

Equação e figura da potência do estágio 1 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$W_{C1} = -1,51602 * 10^{-5} * V_{C1}^2 + 0,218149 * V_{C1} - 2.390,59 \quad (5.3)$$

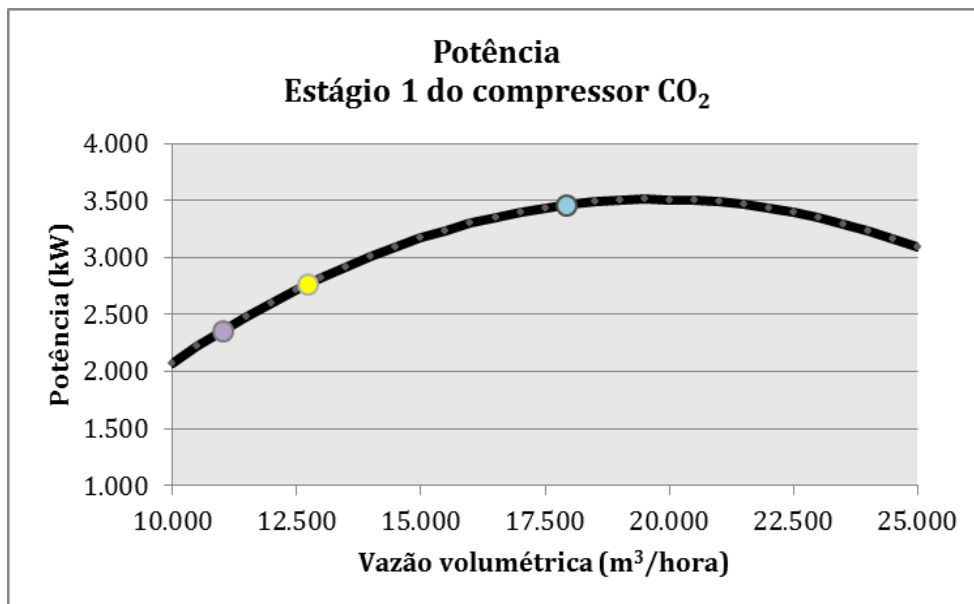


Figura 22: Curva da potência no estágio 1 do compressor de CO₂.

Equação e figura da pressão de descarga do estágio 2 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$P_{d_{C2}} = -0,00027726 * V_{C2}^2 + 1,97748 * V_{C2} + 2002,25 \quad (5.4)$$

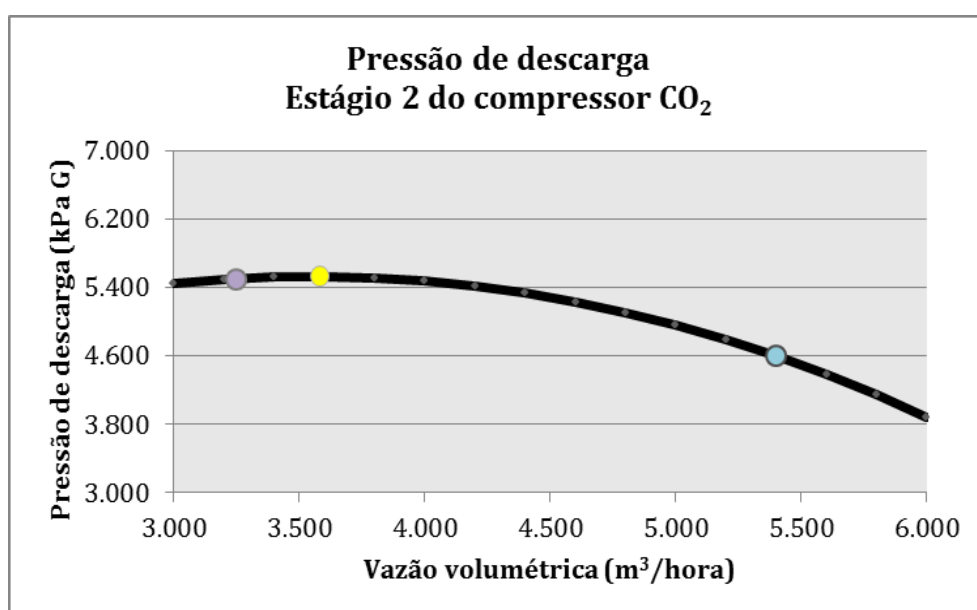


Figura 23: Curva da pressão de descarga no estágio 2 do compressor de CO₂.

Equação e figura da eficiência politrópica do estágio 2 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$\eta_{p_c2} = (-2,69941 * 10^{-6} * V_{c2}^2 + 0,0259092 * V_{c2} + 14,7596)/100 \quad (5.5)$$

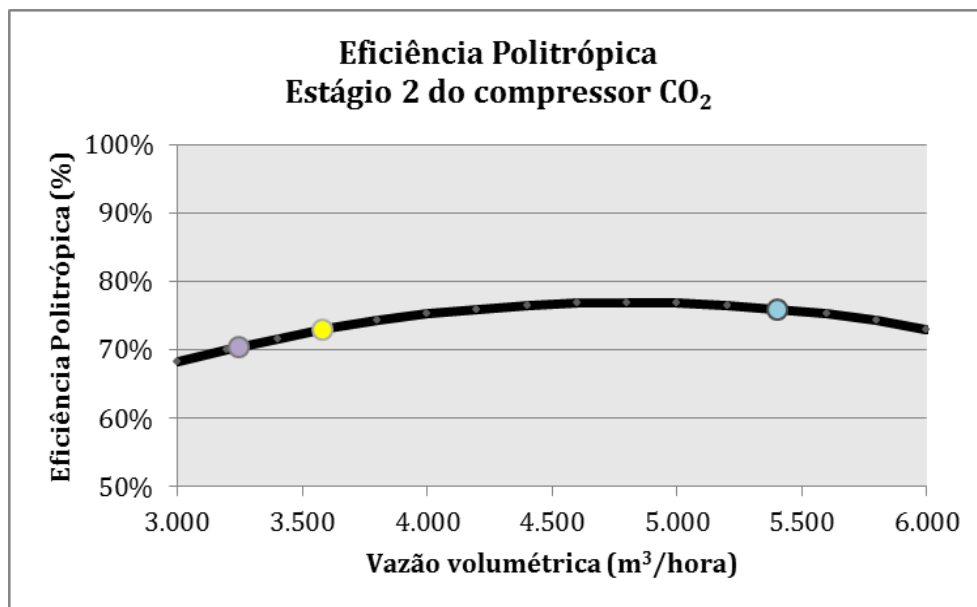


Figura 24: Curva da eficiência politrópica no estágio 2 do compressor de CO₂.

Equação e figura da potência do estágio 2 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$W_{c2} = -6,54321 * 10^{-5} * V_{c2}^2 + 1,03283 * V_{c2} + 446,743 \quad (5.6)$$

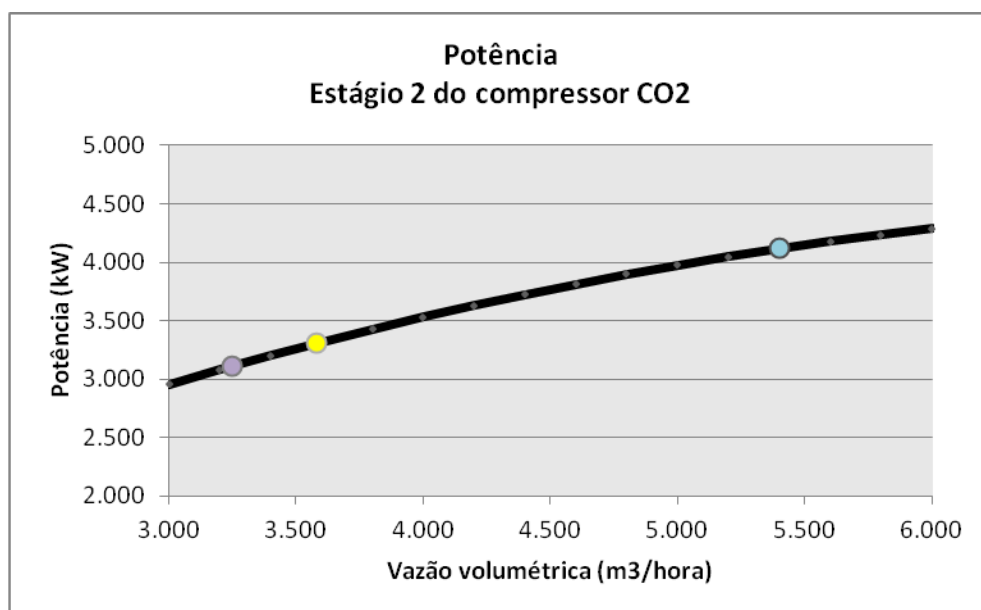


Figura 25: Curva da potência no estágio 2 do compressor de CO₂.

Equação e figura da pressão de descarga do estágio 3 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$P_{d_c3} = -0,00402574 * V_{c3}^2 + 7,05602 * V_{c3} + 7.756,27 \quad (5.7)$$

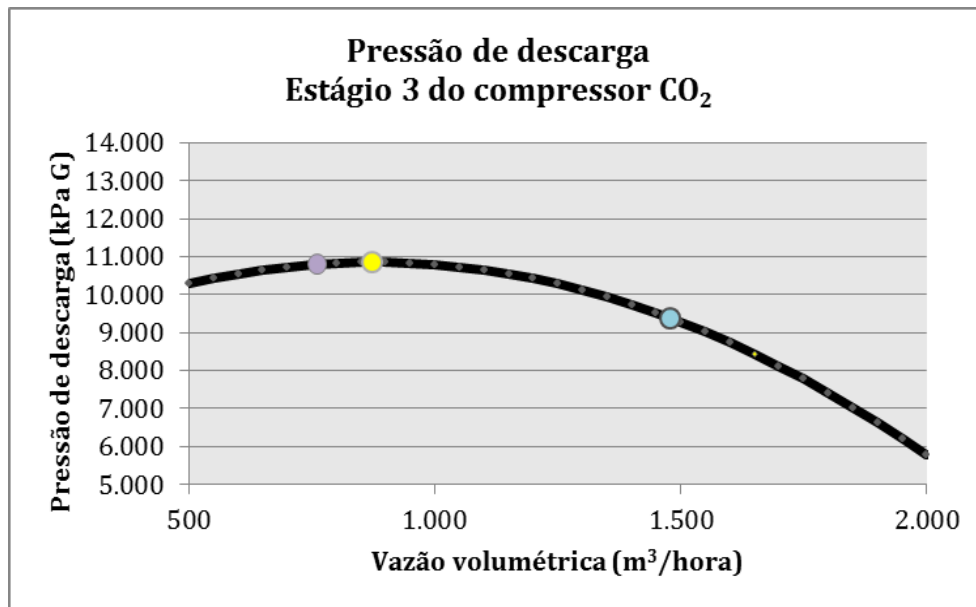


Figura 26: Curva da pressão de descarga no estágio 3 do compressor de CO₂.

Equação e figura da eficiência politrópica do estágio 3 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$\eta_{p_c3} = (-5,67017 * 10^{-5} * V_{c3}^2 + 0,133989 * V_{c3} - 3,04355)/100 \quad (5.8)$$

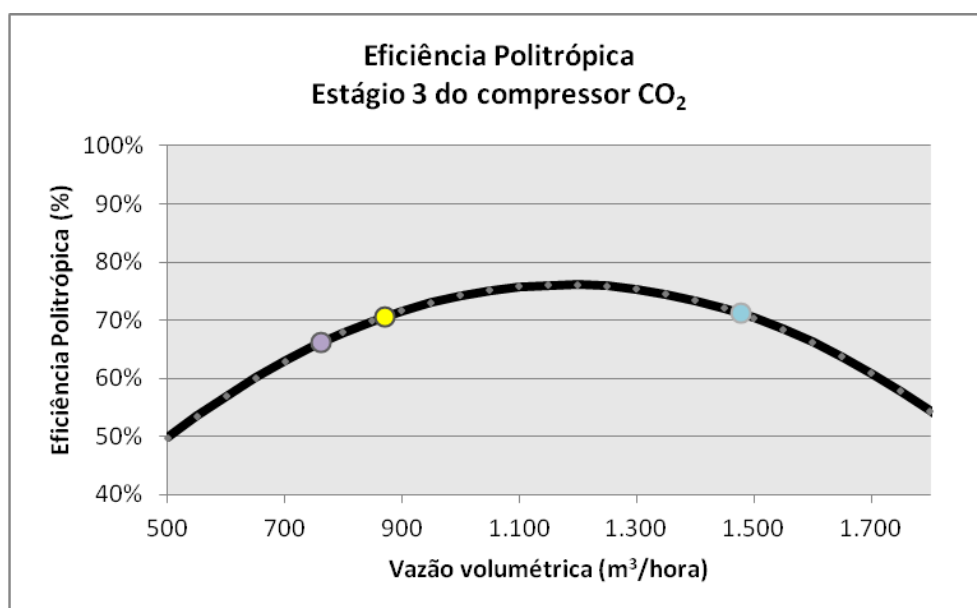


Figura 27: Curva da eficiência politrópica no estágio 3 do compressor de CO₂.

Equação e figura da potência do estágio 3 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$W_{C3} = -8,67667 * 10^{-4} * V_{C3}^2 + 2,75578 * V_{C3} - 186,001 \quad (5.9)$$

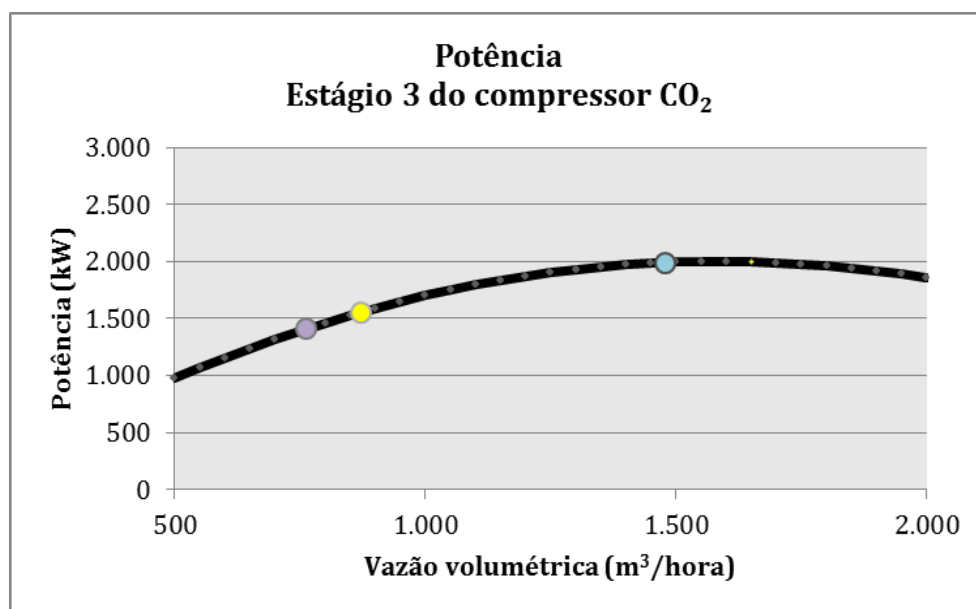


Figura 28: Curva da potência no estágio 3 do compressor de CO₂.

Equação e figura da pressão de descarga do estágio 4 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$P_{d_C4} = -0,0456113 * V_{C4}^2 + 26,4679 * V_{C4} + 20.983,8 \quad (5.10)$$

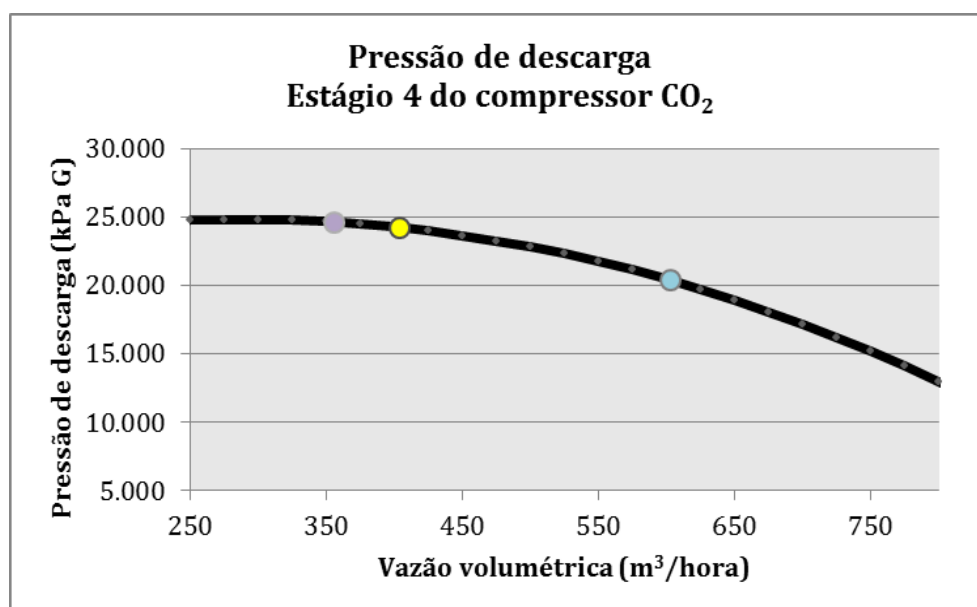


Figura 29: Curva da pressão de descarga no estágio 4 do compressor de CO₂.

Equação e figura da eficiência politrópica do estágio 4 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$\eta_{p_C4} = (-2,04209 * 10^{-4} * V_{C4}^2 + 0,200666 * V_{C4} + 8,50794)/100 \quad (5.11)$$

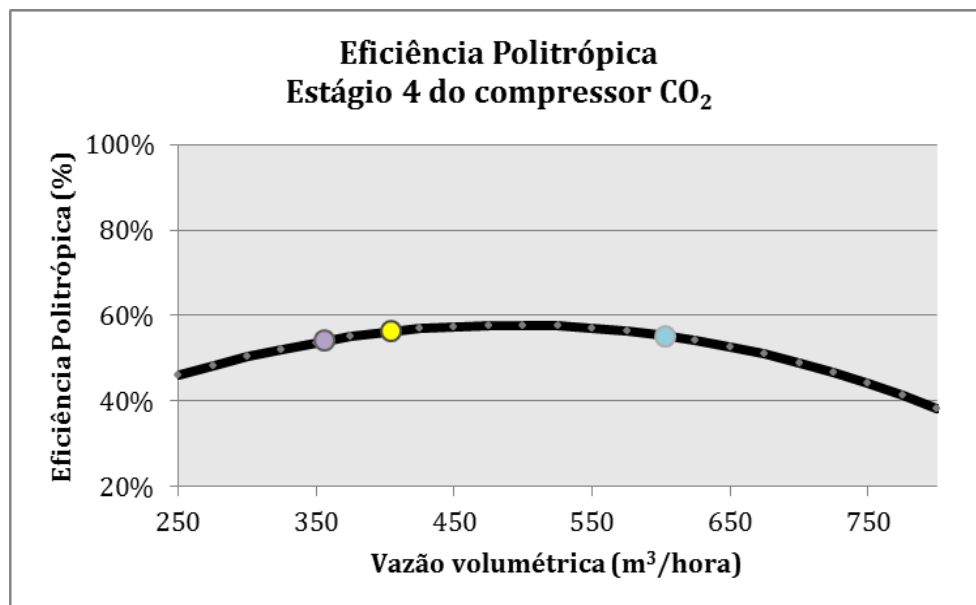


Figura 30: Curva da eficiência politrópica no estágio 4 do compressor de CO₂.

Equação e figura da potência do estágio 4 do compressor de CO₂ em função da vazão volumétrica do gás:

$$W_{C4} = -7,44201 * 10^{-3} * V_{C4}^2 + 8,6904 * V_{C4} + 46,4947 \quad (5.12)$$

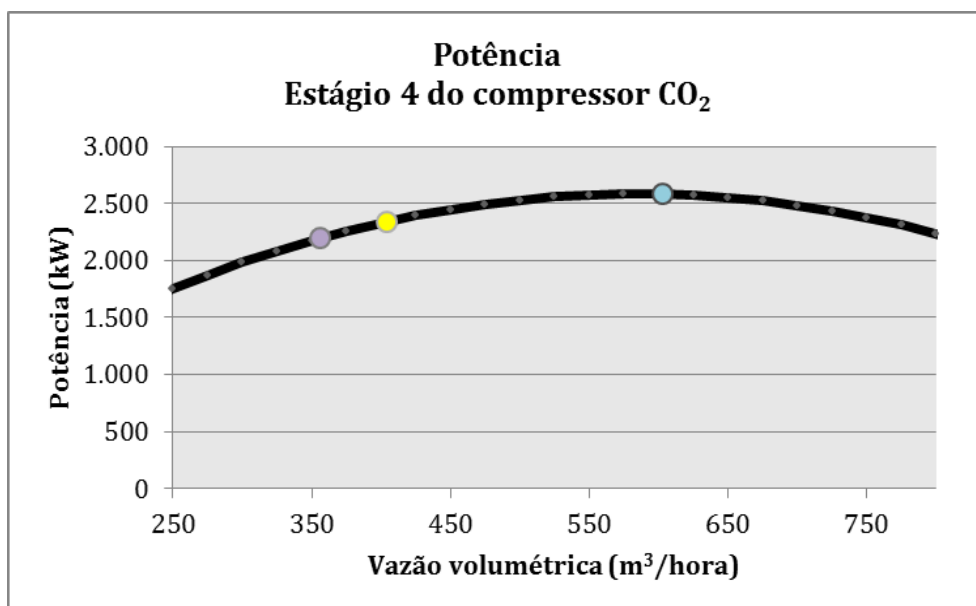


Figura 31: Curva da potência no estágio 4 do compressor de CO₂.

Equação e figura da pressão de descarga do compressor de reinjeção em função da vazão volumétrica do gás:

$$P_{d_R} = -2,38478 * V_R^2 + 23,2329 * V_R + 547,154 \quad (5.13)$$

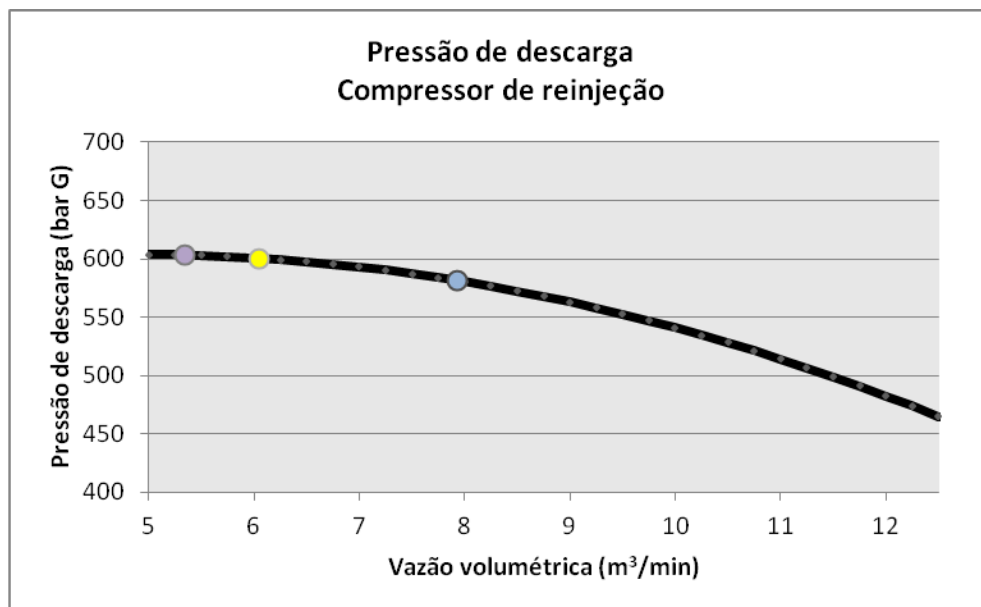


Figura 32: Curva da pressão de descarga no compressor de reinjeção.

Equação e figura da eficiência politrópica do compressor de reinjeção em função da vazão volumétrica do gás:

$$\eta_{p_R} = (-4,38373 * 10^{-3} * V_R^2 + 0,0823769 * V_R + 0,21533)/100 \quad (5.1)$$

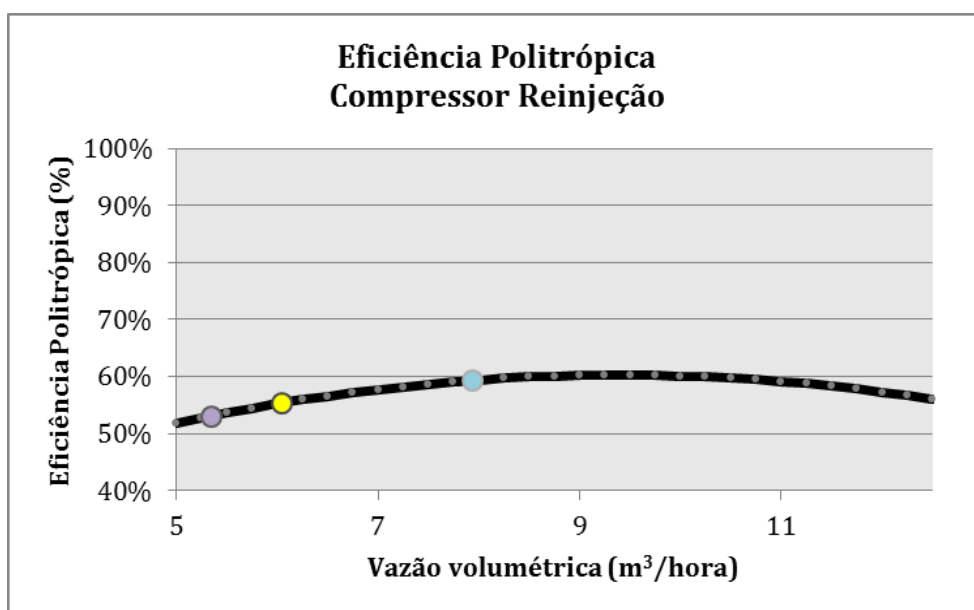


Figura 33: Curva da eficiência politrópica no compressor de reinjeção.

Equação e figura da eficiência politrópica do compressor de reinjeção em função da vazão volumétrica do gás:

$$W_R = -41,2836 * V_R^2 + 1.071,79 * V_R + 1.157,6 \quad (5.15)$$

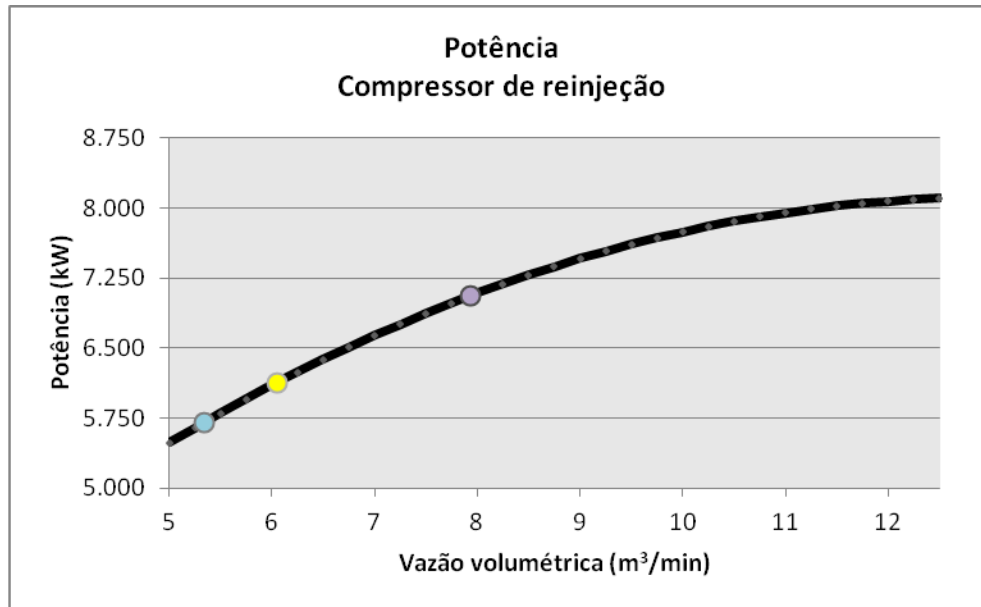


Figura 34: Curva da potência no compressor de reinjeção.

As curvas de potência permitem responder a primeira questão desta dissertação, referente ao consumo adicional de energia numa instalação de petróleo devido à captura e reinjeção de CO₂.

5.1.3. Parâmetros de Desempenho

O expoente politrópico n foi determinado a partir da equação abaixo, utilizando o valor da eficiência politrópica η .

$$\eta_i = \frac{(k_i-1)/k_i}{(n_i-1)/n_i} \quad (5.16)$$

O volume específico de descarga (v_d) foi determinado a partir da equação do processo politrópico, ou seja:

$$P_s v_s^n = P_d v_d^n \quad (5.17)$$

Onde P_s e v_s são pressão e volume específico na sucção, respectivamente, e P_d é a pressão na descarga.

5.1.4. Propriedades Termodinâmicas

A temperatura, a entropia e a entalpia das composições na descarga foram calculadas através de equações de Estado do próprio *software* EES.

As propriedades das misturas que passam pela membrana, compressor de CO_2 e compressor de reinjeção foram calculadas através de interpolações de tabelas geradas pelo REFPROP e usadas como “*lookup table*” no EES. As propriedades termodinâmicas geradas foram:

- Volume;
- Densidade;
- Energia Interna;
- Entalpia;
- Entropia;
- Calor específico à volume constante (c_v);
- Calor específico à pressão constante (c_p);
- Joule Thomson;
- Fator de Compressibilidade Z .

5.2. Análise Exergética

O segundo objetivo desta dissertação envolve a análise exergética, considerando as irreversibilidades do sistema estudado. Este sistema considera a exergia do afluyente (gás natural produzido com alta concentração de CO_2); dos efluentes (corrente de gás rica em CO_2 e corrente de gás natural com baixa concentração de CO_2); a exergia motriz do processo (gás natural usado como combustível); as perdas e também as irreversibilidades. A figura 35 representa os fluxos exergéticos analisados:

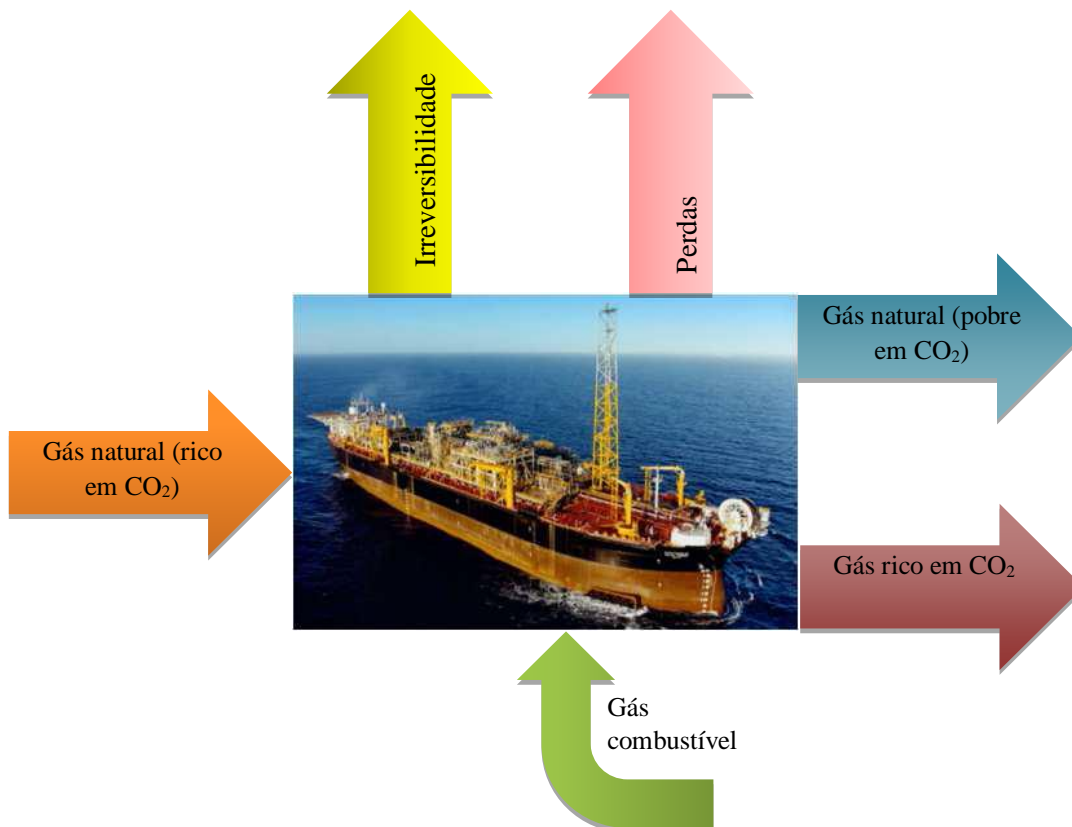


Figura 35: Fluxos exérgicos do processamento de gás num FPSO.

Na indústria petrolífera, assim como em qualquer outro tipo de indústria, o principal objetivo é maximizar o lucro. Para isso, busca-se a maximização da produção de óleo e gás, com a menor geração de irreversibilidades.

Na linguagem termodinâmica, busca-se eficiência exérgica (ψ), que deve ser um número:

- Entre zero e 100%;
- Que aumente à medida que diminui a geração de entropia e a irreversibilidade. Ou seja, a eficiência exérgica do sistema deve aumentar conforme a irreversibilidade diminui.

A equação utilizada para o cálculo da eficiência exérgica é escrita como:

$$\psi_{membrana} = \frac{E_{saída}}{E_{entrada}} \quad (5.18)$$

onde:

$E_{saída}$ = Soma da energia na saída da membrana, em kJ/kg;

$E_{entrada}$ = Soma da energia na entrada da membrana, em kJ/kg;

$$\psi_{compressores} = \frac{\sum E_{saída}}{\sum E_{entrada}} \quad (5.19)$$

onde:

$E_{saída}$ = Soma da energia na saída dos compressores, em kJ/kg;

$E_{entrada}$ = Soma da energia na entrada dos compressores, em kJ/kg;

Seguem as outras equações usadas nesta análise:

- Equação geral do cálculo de exergia:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p + \varepsilon_f + \varepsilon_0 \quad (5.20)$$

onde:

ε = Exergia, em kJ/kg;

ε_k = Exergia cinética, em kJ/kg;

ε_p = Exergia potencial, em kJ/kg;

ε_f = Exergia física, em kJ/kg;

ε_0 = Exergia química, em kJ/kg.

Tanto para a membrana, quanto para os compressores, assume-se que a exergia cinética e a exergia potencial são iguais à zero, portanto, o cálculo exergia se resume na soma da exergia física e da exergia química.

- Cálculo da exergia física:

$$\varepsilon_f = h_1 - h_0 - T_0 * (S_1 - S_0) \quad (5.21)$$

onde:

ε_f = Exergia física, em kJ/kg;

h_1 = Entalpia, nas condições 1, em kJ/kg;

h_0 = Entalpia, no estado morto, em kJ/kg;

T_0 = Temperatura, no estado morto, em K;

S_1 = Entropia, nas condições 1, em kJ/kg-K;

S_0 = Entropia, no estado morto, em kJ/kg-K.

- Cálculo da exergia química:

$$\varepsilon_0 = \frac{\tilde{\varepsilon}_{0M}}{MW} \quad (5.22)$$

onde:

ε_0 = Exergia química, em kJ/kg;

$\tilde{\varepsilon}_{0M}$ = Exergia química da mistura, em kJ/kmol;

MW = massa molar da mistura, em kg/kmol.

- Cálculo da exergia química da mistura:

$$\tilde{\varepsilon}_{0M} = \sum x_i * \tilde{\varepsilon}_{0i} + R * T_0 * \sum x_i * \ln x_i \quad (5.23)$$

onde:

$\tilde{\varepsilon}_{0M}$ = Exergia química da mistura, em kJ/kmol;

x_i = fração molar do componente i, em %;

$\tilde{\varepsilon}_{0i}$ = Exergia química do componente i, em kJ/kmol;

R = constante universal dos gases ($R = 8,314462$ kJ/kmol-K);

T_0 = Temperatura, no estado morto, em K.

- Cálculo da irreversibilidade:

$$\dot{I} = \dot{E}_Q + \dot{E}_W + \sum \dot{m}_e * \varepsilon_e - \sum \dot{m}_s * \varepsilon_s \quad (5.24)$$

onde:

\dot{I} = Irreversibilidade, em kJ/s;

\dot{E}_Q = Taxa de transferência de calor, em kJ/s;

\dot{E}_W = Taxa de realização de trabalho, em kJ/s;

\dot{m}_e = Fluxo de massa na entrada do sistema, em kg/s;

\dot{m}_s = Fluxo de massa na saída do sistema, em kg/s;

- Cálculo da taxa de transferência de calor:

$$\dot{E}_Q = \dot{Q} * \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right) \quad (5.25)$$

onde:

\dot{E}_Q = Taxa de transferência de calor, em kJ/s;

\dot{Q} = Transferência de calor do/para o sistema, em kJ/s;

T_0 = Temperatura, no estado morto, em K.

T_1 = Temperatura, nas condições 1, em K.

- Cálculo da taxa de realização de trabalho:

$$\dot{E}_W = \dot{W} \quad (5.26)$$

onde:

\dot{E}_W = Taxa de realização de trabalho, em kJ/s;

\dot{W} = Trabalho, em kJ/s.

5.3. Análise de Impacto Ambiental

Por último, para responder ao terceiro objetivo desta dissertação, referente à análise de impacto ambiental, foram calculadas a quantidade mássica de CO₂

equivalente emitida durante o processamento do gás na instalação de produção de petróleo *offshore* considerando a captura e reinjeção de CO₂, a quantidade mássica de CO₂ equivalente emitida durante o processamento do gás na instalação de petróleo *offshore* considerando alto teor de CO₂, porém, sem nenhum processo de captura e reinjeção do gás e a quantidade mássica de CO₂ equivalente reinjetada através do método de EOR.

Os cálculos da emissão de CO₂ equivalente desta análise foram baseados no documento da API – *American Petroleum Institute* – emitido em agosto de 2009, sob o título “*Compendium of Greenhouse gas emissions methodologies for the oil and natural gás industry*”

O cálculo da quantidade de CO₂ reinjetado utilizando o método de EOR – *Enhanced Oil Recovery* – foi feito baseado na quantidade de volume de CO₂ obtido na corrente de permeado do simulador H₂SIN, conforme já mencionado anteriormente. Outros cálculos foram necessários para conversões de unidades e cálculos de propriedades, conforme mostrado a seguir.

Seguem as equações e as correntes de gás utilizadas para os cálculos das quantidades mássicas das emissões de CO₂ equivalente, baseadas nos conceitos mostrados no item 2.4 deste trabalho, e também da quantidade mássica reinjetada.

- Cálculo da massa molar da mistura:

$$MW_{mistura} = \frac{1}{100} * \sum_{i=1}^{\#componente} \% mol_i * MW_i \quad (5.27)$$

onde:

$MW_{mistura}$ = massa molar da mistura, em lbmol

$\% mol_i$ = porcentagem molar do componente i ;

MW_i = massa molar do componente i , em lbmol.

Para o cálculo da quantidade mássica de CO₂ equivalente emitida durante o processamento do gás na instalação de produção de petróleo *offshore*, considerando a captura e reinjeção de CO₂, a corrente do retido (gás natural com baixo teor de CO₂) foi utilizada como gás combustível. Já no caso em que não se considera nenhum processo de captura e reinjeção do gás, a corrente de

alimentação (gás natural com alto teor de CO₂) é quem foi usada como gás combustível.

- Cálculo da porcentagem de massa de cada componente:

$$\%Wt_i = \frac{(\%mol_i * MW_i)}{MW_{mistura}} \quad (5.28)$$

onde:

$\%Wt_i$ = porcentagem de massa do componente i ;

$\%mol_i$ = porcentagem molar do componente i ;

MW_i = massa molar do componente i , em lbmol;

$MW_{mistura}$ = massa molar da mistura, em lbmol.

- Cálculo do conteúdo de carbono em cada componente i :

$$\%Wt C_i = \frac{12,01 * X}{MW_i} * 100 \quad (5.29)$$

onde:

$\%Wt C_i$ = conteúdo de carbono do componente i (hidrocarbonetos e dióxido de carbono), em porcentagem de massa;

12,01 = massa molar do carbono, em lbmol;

X = coeficiente estequiométrico do carbono no componente i ;

MW_i = massa molar do componente i , em lbmol.

- Cálculo do conteúdo de carbono da mistura:

$$\%Wt C_{mistura} = \frac{1}{100} * \sum_{i=1}^{\#componente} (\%Wt_i * \%Wt C_i) \quad (5.30)$$

onde:

$\%Wt C_{mistura}$ = conteúdo de carbono da mistura em porcentagem de massa;

$\%Wt_i$ = porcentagem de massa do componente i ;

$\%Wt C_i$ = conteúdo de carbono do componente i em porcentagem de massa.

- Cálculo do poder calorífico da mistura:

$$HV_{mistura} = \frac{1}{100} * \sum_{i=1}^{\#componente} (\% mol_i * HV_i) \quad (5.31)$$

onde:

$HV_{mistura}$ = poder calorífico da mistura, em Btu/scf;

$\% mol_i$ = porcentagem molar do componente i ;

HV_i = poder calorífico do componente i , em Btu/scf.

- Cálculo da emissão de CO₂ dos aquecedores e caldeiras na combustão:

$$E_{CO_2} = FC_{AB} * \frac{1}{conversão vol. molar} * MW_{mistura} * \%Wt C_{mistura} * \frac{44,01}{12,01} * \frac{1}{conversão massa} \quad (5.32)$$

onde:

E_{CO_2} = massa da emissão de CO₂, em tonelada;

FC_{AB} = consumo de combustível nos aquecedores e caldeiras, em scf;

$conversão vol. molar$ = conversão de volume molar para massa molar (379,3 scf/lbmol³);

$MW_{mistura}$ = massa molar da mistura, em lbmol;

$\%Wt C_{mistura}$ = conteúdo de carbono da mistura, em porcentagem de massa;

$\frac{44,01}{12,01}$ = conversão estequiométrica do carbono (C) para o dióxido de carbono (CO₂);

$conversão massa$ = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

Para o cálculo das emissões de CH₄ e de N₂O nos aquecedores, caldeiras, turbocompressores e *flare*, são necessários os fatores de emissão extraídos do API

³ Conversão de base volumétrica para a base mássica do gás nas condições padrão de temperatura e pressão. Equivalente a 379,3 scf/lbmol ou 23.685 cm³/gmol.

Compendium of Greenhouse gas emissions methodologies for the oil and natural gas industry (2009), que podem ser consultados na tabela 9, a seguir:

Tabela 9: Fatores de emissão de CH₄ e de N₂O nos aquecedores, caldeiras, turbocompressores e *flare*.

Fonte do fator de emissão	CH ₄		N ₂ O		Unidade
Aquecedores/caldeiras	EF_{AB_CH4}	2,3	EF_{AB_N2O}	0,64	lb/10 ⁶ scf
Turbinas	EF_{T_CH4}	0,0086	EF_{T_N2O}	0,003	lb/10 ⁶ Btu
<i>Flare</i>	-	-	EF_{F_N2O}	5,9E-7	ton/10 ⁶ scf
Geração de eletricidade	EF_{GE_CH4}	7,26E-5	EF_{GE_N2O}	1,09E-4	ton/10 ⁶ Wh

- Cálculo da emissão de CH₄ dos aquecedores e caldeiras na combustão:

$$E_{CH_4} = FC_{AB} * EF_{AB_CH4} * \frac{1}{\text{conversão massa}} \quad (5.33)$$

onde:

E_{CH_4} = massa da emissão de CH₄, em tonelada;

FC_{AB} = consumo de combustível nos aquecedores e caldeiras, em scf;

EF_{AB_CH4} = Fator de emissão de CH₄ na combustão, dos aquecedores e caldeiras;

conversão massa = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

- Cálculo da emissão de N₂O dos aquecedores e caldeiras na combustão:

$$E_{N_2O} = FC_{AB} * EF_{AB_N2O} * \frac{1}{\text{conversão massa}} \quad (5.34)$$

onde:

E_{N_2O} = massa da emissão de N₂O, em tonelada;

FC_{AB} = consumo de combustível nos aquecedores e caldeiras, em scf;

EF_{AB_N2O} = Fator de emissão de N₂O na combustão, dos aquecedores e caldeiras;

conversão massa = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

- Cálculo da emissão de CO₂ dos turbocompressores na combustão:

$$E_{CO_2} = FC_{TC} * \frac{1}{conversão\ vol.molar} * MW_{mistura} * \%Wt\ C_{mistura} * \frac{44,01}{12,01} * \frac{1}{conversão\ massa}$$

(5.35)

onde:

E_{CO_2} = massa da emissão de CO₂, em tonelada;

FC_{TC} = consumo de combustível nos turbocompressores, em scf;

$conversão\ vol.molar$ = conversão de volume molar para massa molar (379,3 scf/lbmol);

$MW_{mistura}$ = massa molar da mistura, em lbmol;

$\%Wt\ C_{mistura}$ = conteúdo de carbono da mistura, em porcentagem de massa;

$\frac{44,01}{12,01}$ = conversão estequiométrica do carbono (C) para o dióxido de carbono (CO₂);

$conversão\ massa$ = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

- Cálculo da emissão de CH₄ dos turbocompressores na combustão:

$$E_{CH_4} = (FC_{TC_{GE}} * HV_{mistura} * \frac{1}{conversão\ energia} * EF_{GE_{CH_4}}) + (FC_{TC_C} * HV_{mistura} * EF_{TC_{CH_4}} * \frac{1}{conversão\ massa})$$

(5.36)

onde:

E_{CH_4} = massa da emissão de CH₄, em tonelada;

$FC_{TC_{GE}}$ = consumo de combustível nos turbocompressores para geração de eletricidade, em scf;

$HV_{mistura}$ = poder calorífico da mistura, em Btu/scf;

$EF_{GE_{CH_4}}$ = Fator de emissão na geração de eletricidade através da combustão nas turbinas, em ton/MWh;

FC_{TC_C} = consumo de combustível nos turbocompressores para compressão, em scf;

conversão energia = conversão de energia de combustão em turbinas convencionais ($10,833 \cdot 10^6$ Btu/MWh);

$EF_{T_{CH_4}}$ = Fator de emissão nas turbinas, em lb/ 10^6 Btu;

conversão massa = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

- Cálculo da emissão de N_2O dos turbocompressores na combustão:

$$E_{N_2O} = (FC_{TC_{GE}} * HV_{mistura} * \frac{1}{conversão\ energia} * EF_{GEN_2O}) + (FC_{TC_C} * HV_{mistura} * EF_{T_{N_2O}} * \frac{1}{conversão\ massa}) \quad (5.37)$$

onde:

E_{N_2O} = massa da emissão de N_2O , em tonelada;

$FC_{TC_{GE}}$ = consumo de combustível nos turbocompressores para geração de eletricidade, em scf;

$HV_{mistura}$ = poder calorífico da mistura, em Btu/scf;

conversão energia = conversão de energia de combustão em turbinas convencionais ($10,833 \cdot 10^6$ Btu/MWh);

EF_{GEN_2O} = Fator de emissão na geração de eletricidade através da combustão nas turbinas, em ton/MWh;

FC_{TC_C} = consumo de combustível nos turbocompressores para compressão, em scf;

$EF_{T_{N_2O}}$ = Fator de emissão nas turbinas, em lb/ 10^6 Btu;

conversão massa = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

- Cálculo da emissão de CO_2 no flare:

$$E_{CO_2} = VF * \frac{1}{conversão\ vol.molar} * MW_{CO_2} * \frac{1}{conversão\ massa} * \sum[(\% mol_{CH_j} * X * 0,98) + \% mol_{CO_2}] \quad (5.38)$$

onde:

VF = Volume de combustível queimado, em scf/ano;

$conversão\ vol.molar$ = conversão de volume molar para massa molar (379,3 scf/lbmol);

MW_{CO_2} = massa molar do CO_2 , em lbmol;

$conversão\ massa$ = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

$\% mol_{HC_j}$ = porcentagem molar do hidrocarboneto j ;

X = coeficiente estequiométrico do carbono no hidrocarboneto j ;

$\% mol_{CO_2}$ = porcentagem molar do CO_2 na mistura.

Para ambos os casos estudados – cálculo da quantidade mássica de CO_2 equivalente emitida durante o processamento do gás na instalação de produção de petróleo *offshore* considerando a captura e reinjeção de CO_2 , e sem considerar a captura e reinjeção do gás – a corrente utilizada deve ser a corrente de alimentação (gás natural com alto teor de CO_2), pois a queima (*flare*) ocorre antes da captura do CO_2 . Portanto, é a composição da corrente de alimentação que deve ser considerada nos cálculos de emissão de CO_2 e CH_4 no *flare*. Como o N_2O é inexistente nesta composição, o cálculo de sua emissão no *flare* considera apenas o volume de gás natural total produzido e o fator de emissão do *flare*.

- Cálculo da emissão de CH_4 no *flare*:

$$E_{CH_4} = VF * \frac{1}{conversão\ vol.molar} * MW_{CH_4} * \frac{1}{conversão\ massa} * \%mol_{CH_4} * 0,02 \quad (5.39)$$

onde:

VF = Volume de combustível queimado, em scf/ano;

$conversão\ vol.molar$ = conversão de volume molar para massa molar (379,3 scf/lbmol);

MW_{CH_4} = massa molar do CH_4 , em lbmol;

$conversão\ massa$ = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

$\% mol_{HC_4}$ = porcentagem molar do CH_4 ;

- Cálculo da emissão de N_2O no *flare*:

$$E_{N_2O} = VP * EF_{F_{N_2O}} \quad (5.40)$$

onde:

VP = Volume de gás natural produzido, em scf/ano;

$EF_{F_{N_2O}}$ = Fator de emissão no *flare*, em ton/10⁶ scf;

- Cálculo da emissão de CO₂ equivalente

$$E_{CO_2_equivalente} = \sum_{x=1}^{GEE} (E_x * GWP_x) \quad (5.41)$$

onde:

$E_{CO_2_equivalente}$ = emissão de CO₂ equivalente, em tonelada/ano;

E_x = emissão do gás x , em tonelada/ano;

GWP_x = GWP do gás x .

Neste trabalho, onde o cálculo do CO₂ equivalente considera apenas os gases CO₂, CH₄ e N₂O, a equação 32 pode ser simplificada pela equação:

$$E_{CO_2_equivalente} = \sum E_{CO_2} * GWP_{CO_2} + \sum E_{CH_4} * GWP_{CH_4} + \sum E_{N_2O} * GWP_{N_2O} \quad (5.42)$$

onde:

$E_{CO_2_equivalente}$ = emissão de CO₂ equivalente, em tonelada/ano;

$\sum E_{CO_2}$ = somatório da emissão do gás CO₂, considerando aquecedores, caldeiras, turbocompressores e *flare*, em tonelada/ano;

GWP_{CO_2} = GWP do CO₂, aplicável após 2012, conforme tabela 4;

$\sum E_{CH_4}$ = somatório da emissão do gás CH₄, considerando aquecedores, caldeiras, turbocompressores e *flare*, em tonelada/ano;

GWP_{CH_4} = GWP do CH₄, aplicável após 2012, conforme tabela 4;

$\sum E_{N_2O}$ = somatório da emissão do gás N_2O , considerando aquecedores, caldeiras, turbocompressores e *flare*, em tonelada/ano;

GWP_{N_2O} = GWP do N_2O , aplicável após 2012, conforme tabela 4;

- Cálculo da quantidade mássica de CO_2 reinjetada:

$$R_{CO_2} = VP * \frac{1}{\text{conversão vol.molar}} * MW_{CO_2} * \frac{1}{\text{conversão massa}} * \%mol_{CO_2} \quad (5.43)$$

onde:

R_{CO_2} = Massa reinjetada de CO_2 ;

VP = Volume de gás permeado, em scf/ano;

conversão vol.molar = conversão de volume molar para massa molar (379,3 scf/lbmol);

MW_{CO_2} = massa molar do CO_2 , em lbmol;

conversão massa = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

$\%mol_{CO_2}$ = porcentagem molar do CO_2 na mistura.

- Cálculo da quantidade mássica de CH_4 reinjetada:

$$R_{CH_4} = VP * \frac{1}{\text{conversão vol.molar}} * MW_{CH_4} * \frac{1}{\text{conversão massa}} * \%mol_{CH_4} \quad (5.44)$$

onde:

R_{CH_4} = Massa reinjetada de CH_4 ;

VP = Volume de gás permeado, em scf/ano;

conversão vol.molar = conversão de volume molar para massa molar (379,3 scf/lbmol);

MW_{CH_4} = massa molar do CH_4 , em lbmol;

conversão massa = conversão de libra para tonelada (2.204,62 lb/ton).

$\%mol_{CH_4}$ = porcentagem molar do CH_4 na mistura.

Como não há N_2O na corrente de permeado, a massa reinjetada deste componente é zero.

Por analogia ao cálculo de emissão de CO₂ equivalente, a massa de CO₂ equivalente reinjetada no reservatório pode ser calculada pela equação:

$$R_{CO_2_{equivalente}} = R_{CO_2} * GWP_{CO_2} + R_{CH_4} * GWP_{CH_4} + R_{N_2O} * GWP_{N_2O} \quad (5.45)$$

É importante esclarecer que este resultado nada significa para o método de EOR, pois GWP é uma forma de calcular emissões de gases numa mesma base, e não reinjeção. Mas o cálculo será feito nesta dissertação apenas para efeito de comparação.

6. Resultados

Os primeiros resultados obtidos neste trabalho, que serviram como dados de entrada para vários outros cálculos das análises desta dissertação, foram as composições molares das correntes de permeado e retido nos 3 cenários analisados. Tais composições, apresentadas nas tabelas 10 a 12, foram resultados obtidos com o simulador de separação de gases via permeação em membranas, desenvolvido pelo H₂CIN.

Tabela 10: Composição molar das correntes de gás no Cenário Base

Cenário Base			
% molar	Alimentação	Permeado	Retido
CO ₂	15,00	51,58	3,00
CH ₄	59,57	45,37	64,23
N ₂	0,75	0,72	0,75
H ₂ S	0,01	0,02	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00
C ₂	8,80	2,10	11,00
C ₃	8,63	0,14	11,42
i-C ₄	1,89	0,02	2,50
n-C ₄	3,70	0,05	4,90
C ₅ +	1,66	0,01	2,20

Tabela 11: Composição molar das correntes de gás no Cenário 1

Cenário 1			
% molar	Alimentação	Permeado	Retido
CO ₂	15,00	44,44	1,19
CH ₄	59,57	51,95	63,15
N ₂	0,75	0,81	0,72
H ₂ S	0,01	0,02	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00
C ₂	8,80	2,52	11,75
C ₃	8,63	0,17	12,60
i-C ₄	1,89	0,02	2,77
n-C ₄	3,70	0,06	5,41
C ₅ +	1,66	0,01	2,43

Tabela 12: Composição molar das correntes de gás no Cenário 2

Cenário 2			
% molar	Alimentação	Permeado	Retido
CO₂	45,00	79,43	2,98
CH₄	29,57	18,00	43,69
N₂	0,75	0,56	0,98
H₂S	0,01	0,01	0,00
H₂O	0,00	0,00	0,00
C₂	8,80	1,81	17,33
C₃	8,63	0,13	19,01
i-C₄	1,89	0,02	4,18
n-C₄	3,70	0,04	8,16
C₅+	1,66	0,01	3,67

Os maiores consumidores de energia de uma instalação são os compressores – elétricos e de turbinas à gás.

Como já descrito anteriormente, uma unidade de produção de petróleo *offshore*, do tipo FPSO, que produz petróleo com baixo teor de CO₂ e, consequentemente, não necessita de equipamentos usados na captura e reinjeção do mesmo, possui, ainda assim, ao menos dois compressores, conhecidos por compressor principal A e compressor principal B. O consumo energético de cada um desses compressores depende da vazão volumétrica trabalhada. Considerando a vazão média de 75% da vazão máxima, os compressores principais A e B consomem, em média, 7.500 kW de energia cada um. Observando a tabela 13, conclui-se que o consumo adicional de energia devido ao processo de captura e reinjeção de CO₂ numa unidade *offshore* de produção de petróleo pode aumentar mais de 100% com o acréscimo dos processos analisados.

Tabela 13: Consumo energético adicional devido aos compressores de CO₂ e reinjeção.

	Potência (kW)		
	Cenário Base	Cenário 1	Cenário 2
Compressor CO₂ - estágio 1	2.766	2.358	3.463
Compressor CO₂ - estágio 2	3.307	3.110	4.116
Compressor CO₂ - estágio 3	1.556	1.409	1.992
Compressor CO₂ - estágio 4	2.343	2.197	2.581
Compressor Reinjeção	6.133	5.706	7.063
TOTAL	16.104	14.780	19.214
	+107%	+ 99%	+ 128%

A seguir são apresentados na tabela 14, os resultados obtidos das modelagens da membrana e dos compressores, analisados à luz da Segunda Lei da Termodinâmica.

Tabela 14: Irreversibilidade e Eficiência da membrana e dos compressores.

Exergia	Membrana
Transferência de Calor	-
Trabalho	-
Fluxo de Massa (ent. - saída)	7.345,12
Irreversibilidade	7.345,12
Eficiência	99,6%

Exergia	Compressor CO ₂				Compr. Reinjeção
	Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3	Estágio 4	
Transferência de Calor	0	0	0	0	0
Trabalho	2.766	3.307	1.556	2.343	6.133
Fluxo de Massa (ent. - saída)	-2.465	-2.886	-1.246	-1.998	-2.348
Sub-Total	301	421	310	345	3.785
Irreversibilidade	5.163				
Eficiência	93,6%	94,1%	95,6%	96,0%	71,3%

O que se pode concluir das informações apresentadas na tabela 14 é que o compressor de reinjeção é o qual apresenta pior eficiência, provavelmente por causa da alta pressão em que opera. Mas, em termo de irreversibilidade, a membrana é a qual apresenta maior valor, por causa da diferença de exergia do

fluxo de massa. E a exergia química é parcela mais relevante, devido à mudança da composição das correntes - separação da corrente de alimentação em duas outras correntes: a rica em CO₂ e a corrente do gás natural com baixa concentração de CO₂.

A partir das composições da corrente de gás natural de entrada, do permeado e do retido, foi possível calcular as emissões de CO₂ equivalente dos processos que utilizam o gás natural como combustível e também, calcular a quantidade mássica do CO₂ equivalente reinjetado.

Com os resultados, duas análises puderam ser feitas. A primeira delas é a comparação da quantidade de CO₂ equivalente emitido numa instalação de produção de petróleo *offshore* que captura e reinjeta o gás natural produzido com alto teor de CO₂, e a quantidade de CO₂ equivalente emitido numa instalação de produção de petróleo *offshore* que produz gás natural com alto teor de CO₂, mas não o trata.

No capítulo anterior foi mencionado que a emissão de CO₂ equivalente advinda da combustão do gás natural produzido na instalação ocorre nos aquecedores, caldeiras, turbogeradores, turbocompressores e no *flare*.

A tabela 15 mostra a emissão de CO₂, CH₄, N₂O e a emissão de CO₂ equivalente das atividades citadas acima, para ambos os casos.

Tabela 15: Emissões de CO₂, CH₄, N₂O nos aquecedores, caldeiras, turbogeradores, turbocompressores e no *flare* e a emissão de CO₂ equivalente.

	COM CAPTURA (ton/ano)			
FONTE	Emissão CO ₂	Emissão CH ₄	Emissão N ₂ O	CO ₂ eq.
aquecedores/caldeiras	5.498	0,0665	0,0185	5.505
Turbina à gás (geração de eletricidade)	263.144	20,79	31,22	273.645
Turbina à gás (compressão)		5,268	1,838	
Flare – piloto	9.215	27,4	0,034	9.910
Flare - planejado (outros)				
Flare - planejado (contínuo)				
Flare - sem planejamento				
TOTAL				289.061

	SEM CAPTURA (ton/ano)			
FONTE	Emissão CO ₂	Emissão CH ₄	Emissão N ₂ O	CO ₂ eq.
aquecedores/caldeiras	4.983	0,0065	0,0185	4.990
Turbina à gás (geração de eletricidade)	117.298	8,61	12,93	121.643
Turbina à gás (compressão)		2,148	0,749	
Flare – piloto	9.215	27,4	0,034	9.910
Flare - planejado (outros)				
Flare - planejado (contínuo)				
Flare - sem planejamento				
TOTAL				136.543

Como mencionado anteriormente, foram usados para os cálculos de CO₂ equivalente os valores de GWP aplicáveis após 2012, ou seja, 25 para o CH₄ e 298 para o N₂O.

Para o cálculo de emissão de CO₂, CH₄, N₂O e consequentemente, do CO₂ equivalente nos aquecedores e caldeiras, foi considerado o mesmo volume no consumo de combustível – gás natural – em ambos os casos uma vez que esta atividade não está relacionada especificamente com a captura e reinjeção do CO₂, e sim com o processamento do gás em geral. Mas é importante ressaltar que as composições das correntes do combustível são diferentes nos dois casos. No primeiro, é usado o retido (corrente de gás natural pobre em CO₂ e rico em CH₄) e no segundo caso é usado o gás natural produzido (rico em CO₂). Os aquecedores e caldeiras emitem mais CO₂ equivalente no primeiro caso (com captura de CO₂) por causa do peso molecular (MW) e do conteúdo de carbono (Wt C) da mistura usada como combustível.

Quanto à emissão de CO₂ equivalente nos compressores, é maior no primeiro caso por dois motivos. Primeiramente, o volume de combustível consumido é maior pelo fato de serem quatro compressores (e não apenas dois como no segundo caso). Além disso, para o cálculo da emissão de CO₂ equivalente é considerado o poder calorífico do combustível que, no primeiro caso também é maior, pois a corrente de gás usada como combustível é a do retido. Nesta análise é importante apontar que o volume de combustível considerado em cada caso foi determinado em função apenas da potência e quantidade de compressores e não do seu poder calorífico. Isto pode ter gerado um erro nos resultados, uma vez que o poder calorífico reduz dependendo da concentração de

CO₂ na corrente. O poder calorífico somente foi considerado para o cálculo efetivo da emissão de CO₂, CH₄, N₂O e consequentemente, CO₂ equivalente.

A emissão de CO₂ equivalente no *flare* é idêntica nos dois casos, pois esta queima ocorre com o gás natural produzido, após a separação do óleo e da água.

Comparando, portanto, as três atividades consideradas na emissão de CO₂ equivalente, no primeiro caso, é 2,12 vezes maior que no segundo caso.

Mas, para saber se ainda assim é viável ambientalmente capturar e reinjetar CO₂, é importante calcular a quantidade mássica de CO₂ reinjetado anualmente e comparar com a emissão total de CO₂ equivalente na atmosfera consequente do processamento de gás na instalação.

O cálculo da quantidade de CO₂ reinjetado para aumentar a produção de óleo, através do método de EOR – *Enhanced Oil Recovery* – foi feito baseado no volume de CO₂ obtido na corrente de permeado do simulador H₂CIN, Outros cálculos foram necessários para conversões de unidades e os resultados obtidos foram:

- Quantidade de CO₂ reinjetado = 388.057 toneladas por ano;
- Quantidade de CH₄ reinjetado = 124.172 toneladas por ano;
- Quantidade de “CO₂ equivalente reinjetado” = 3.492.350 toneladas por ano.

É importante lembrar que o cálculo de CO₂ equivalente reinjetado foi feito de forma análoga ao cálculo da emissão CO₂ equivalente apenas para se obter valores comparáveis, pois não é correto se referir a CO₂ equivalente senão a respeito de emissão.

Não se pode afirmar que a reinjeção do permeado evita a emissão de mais de 3 milhões de toneladas de CO₂ equivalente anualmente. Isso porque, o gás natural produzido na instalação de produção de petróleo *offshore*, seja ele com alto ou baixo teor de CO₂, tem diversas destinações possíveis, já mencionadas anteriormente. A emissão de 3,5 milhões de toneladas de CO₂ equivalente anualmente poderia ocorrer se houvesse captura de CO₂, mas não houvesse reinjeção desta corrente, o que é pouco provável de ser acontecer, por questões econômicas e ambientais.

O que se pode afirmar, analisando os números obtidos, é que a quantidade de CO₂ reinjetado (sem considerar o CH₄) - 388.057 toneladas/ano – supera a

quantidade de CO₂ equivalente emitida através da combustão do gás natural, mesmo quando há os processos de captura e reinjeção de CO₂, que, como mostrado anteriormente, na tabela 15, é de aproximadamente 290.000 toneladas/ano.

Estas informações já permitem concluir que a captura e reinjeção do CO₂ são processos vantajosos, quando se trata da questão ambiental. Lembrando que a reinjeção de CO₂ resulta num aumento da produção do óleo devido ao método EOR, conclui-se que, além da vantagem ambiental, há também vantagem econômica com a aplicação da captura e reinjeção do CO₂.

Uma última ressalva que deve ser citada no presente trabalho é que o cálculo da emissão de CO₂ equivalente aqui apresentado se refere apenas às atividades que usam o gás natural produzido na unidade como combustível. No capítulo anterior foram mostradas as outras atividades que colaboram com a emissão de CO₂, CH₄ e N₂O, mas que usam outras formas de combustível, como por exemplo, diesel, ou não utilizam nenhum combustível, mas mesmo assim emitem poluentes, como por exemplo, a ventilação do gás. Para o presente trabalho, não foi necessário o cálculo destas emissões, e nem houve disponibilização dos dados para os cálculos.

7. Conclusão e recomendações

Em sua tese, Chan (2015) descreve três estratégias para reduzir as emissões de CO₂ em uma refinaria, baseado no balanço de massa do carbono. São elas: (i) diminuir a intensidade do carbono, (ii) diminuir a intensidade energética e (iii) remover o CO₂ através de CCS.

Segue uma análise da aplicação destas três estratégias numa instalação de produção de petróleo *offshore*, que é o sistema estudado nesta dissertação.

Para a exploração dos campos do pré-sal da Bacia de Santos, a primeira estratégia não é viável atualmente uma vez que a intensidade de carbono (ou seja, o teor de CO₂) é inerente à corrente de gás dos reservatórios do pré-sal desta determinada região. Como já foi citado na introdução desta dissertação, o CO₂ aqui estudado é o geológico (natural). Com o desenvolvimento de novas tecnologias, possivelmente haverá maneiras de diminuir a intensidade do carbono de fonte antropogênica. Este assunto, porém, não fez parte do escopo do presente trabalho.

Outra maneira de se diminuir a intensidade do carbono seria utilizar outras fontes de energia, de preferência fontes renováveis, e não o próprio gás natural produzido na instalação de produção de petróleo. Mas, os estudos dos cenários energéticos, de maneira geral, mostram que, pelo menos até 2030, as fontes de energia não renovável continuarão majoritárias, em relação às fontes renováveis, com o petróleo desempenhando papel importante em todos eles (Chan, 2015).

Esta dissertação comprovou, quantitativamente, que a introdução de novos processos na produção de petróleo devido ao alto teor de CO₂ na corrente de gás gera um aumento na demanda de energia, justamente o oposto sugerido por Chan (2015) na segunda estratégia - diminuir a intensidade energética.

A terceira estratégia é a única que vem sendo aplicada na instalação de produção de petróleo *offshore* de reservatórios do pré-sal. A captura e reinjeção do CO₂ contribuem significativamente para redução da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera. Sozinho, porém, o CCS não será capaz de resolver o problema ambiental aqui discutido.

O relatório de sustentabilidade de 2015 da Petrobras apresentou alguns números que, infelizmente, comprovam que, nos últimos anos, a produção de

petróleo não cresceu no mesmo ritmo do consumo de energia e nem das emissões de GEE. Segue, na tabela 16, os valores absolutos de produção de óleo, LGN, condensado e gás natural, consumo de energia e emissão de GEE, e os percentuais mostrando o crescimento anual. Em destaque estão o crescimento da produção de petróleo de 5,1%, o aumento do consumo energético de 9,9% e o aumento das emissões de gases de efeito estufa, de 10,2%, todos no mesmo período – de 2013 para 2014.

Tabela 16: Dados do Relatório de Sustentabilidade da Petrobras (Fonte: adaptado de Petrobras, 2015)

	2010	2011	2012	2013	2014
Produção de óleo, LGN e condensado (mbpd)	2.156	2.170	2.126	2.059	2.150
		0,6%	-2,0%	-3,2%	4,4%
Produção de gás natural (mboed)	427	452	472	480	519
		5,9%	4,4%	1,7%	8,1%
Produção de óleo, LGN, condensado e gás natural (mbpd)	2.583	2.622	2.598	2.539	2.669
		1,5%	-0,9%	-2,3%	5,1%
Consumo de energia (terajoule - TJ)	716.673	682.827	936.199	1.050.949	1.155.220
		-4,7%	37,1%	12,3%	9,9%
Emissões de GEE (milhões tonelada CO ₂ equivalente)	61,1	56,2	67,4	73,4	80,9
		-8,0%	19,9%	8,9%	10,2%

Com o crescimento da produção de fontes energéticas não renováveis menor que o crescimento do consumo, entende-se que haverá um limite para o crescimento deste último. Caso contrário, não haverá motivo para a continuidade operacional.

A recomendação do presente trabalho, portanto, é identificar quais são as outras grandes fontes de demanda energética nas instalações de produção de petróleo *offshore* e buscar meios de reduzir esta intensidade energética, mesmo que, para isso, grandes mudanças no processo de produção de óleo e gás natural sejam necessárias.

A injeção de água, por exemplo, consome muita energia durante a produção de petróleo de qualquer instalação, seja ela *onshore* ou *offshore*. E para agravar o problema, à medida que se produz petróleo, diminui a quantidade de óleo produzida e aumenta a necessidade de injetar água. Consequentemente, o consumo energético só aumenta, enquanto que a produção do óleo diminui com o passar do tempo. A solução deste problema não é trivial. Requer muita pesquisa e também mudança de paradigmas de profissionais desta área.

Além disso, iniciar estudos e pesquisas para a aplicação de CCS no CO₂ antropogênico gerado na instalação de produção de petróleo *offshore* provavelmente contribuirá bastante para a redução de emissão de gases de efeito estufa – principalmente do CO₂ devido à combustão. O crescimento de emissões de GEE de 10,2% de 2013 para 2014 enfatizam a necessidade de soluções a médio e longo prazo para a questão ambiental

Esta dissertação se limitou à análise termodinâmica da captura e reinjeção do CO₂ em uma instalação de produção de petróleo *offshore*. Entretanto, como recomendação para futuros estudos nesta área, será interessante fazer também uma análise econômica para saber da viabilidade técnico-econômica destas aplicações. A evolução do preço do petróleo, por exemplo, é um fator importante na análise, pois quanto maior for o preço, maior será o investimento em tecnologia e maior será a quantidade de petróleo explorada, por apresentar viabilidade técnica e econômica. Como consequência, afeta também a questão ambiental, que precisa de investimento em pesquisa e em instalações de maior complexidade para evitar o aumento de emissão de gases de efeito estufa.

Por último, recomenda-se uma metodologia muito interessante e adequada, porém pouco explorada para a análise econômica, que é a de Opções Reais. Com esta metodologia é possível comparar a viabilidade econômica de duas plantas de produção, por exemplo, uma com captura e outra sem captura e analisar os *trade-offs* de cada para determinar qual melhor decisão a ser tomada. Dentre os *trade-offs* analisados, é importante considerar questões econômicas, mas também, questões ambientais, legais e técnicas.

8. Referências Bibliográficas

ADEWOLE, J. K. et al. **Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review.** International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013; v 17, p. 46-65.

AMBROSI, A. **Síntese e caracterização de membranas de poli(dimetilsiloxano) e de triacetato de celulose para a separação de gases.** Dissertação de Mestrado – UFRGS, Porto Alegre, 2012.

AMROLLAHI, Z. et al. **Optimized process configurations of post-combustion CO₂ capture for natural-gas-fired power plant – Power plant efficiency analysis.** Trondheim, Noruega: International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012; v 8, p. 1-11.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Disponível em < <http://www.anp.gov.br>. >. Acesso em 15 de agosto de 2015.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API. **Compendium of Greenhouse gas emissions methodologies for the oil and natural gas industry.** Washington, DC, 2009; p.807.

AYDIN, G., KARAKURT, I.; AYDINER, K. **Evaluation of geologic storage options of CO₂: Applicability, cost, storage capacity and safety.** Trabzon, Turquia: Energy Policy, 2010; v 38, p. 5072-5080.

BAKER, R. **Future directions of membrane gas separation technology.** California, EUA: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002; v 41, p. 1393-1411.

BAKER, R.; Lokhandwala K. **Natural gas processing with membranes: an overview.** California, EUA: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008; v 47, p. 2109-2121.

BELAISSAOUI, B. et al. **An energetic analysis of CO₂ capture on a gas turbine combining flue gas recirculation and membrane separation.** Nova Iorque, EUA: Energy, 2012; v 38, p. 167-175.

BELTRÃO R. L. C. et al. **Challenges and new technologies for the development of the Pre-Salt cluster, Santos Basin, Brazil.** Texas, EUA: OTC, 2009; OTC 19880.

BHIDE B. D.; STERN S. A. **Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas.** I. Process configurations and optimization of operating conditions. Nova Iorque, EUA: Journal of Membrane Science., 1993; v 81, p. 209-237.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2014. Disponível em <<http://www.bp.com>> Acesso em 21 de dezembro de 2014.

BRUNETTI, A. et al. **Membrane technologies for CO₂ separation.** Rende, Itália: Journal of Membrane Science, 2010. v 359, p. 115-125.

CCS ASSOCIATION. Disponível em <<http://www.ccsassociation.org>> Acesso em 05 de abril de 2014.

CAMPBELL J. M. and Company. **Gas Conditioning and processing.** Volume 2: The equipment modules. Oklahoma EUA: John M. Campbell and Company, 2004.

CHAKMA, A. **CO₂ capture processes** – Opportunities for improved energy efficiencies. Regina, Canadá: Energy Conversion and Management, 1997. v.38, p. S51-S56.

CHAN, W. N. **Avaliação da mitigação das emissões de CO₂ para uma refinaria de petróleo no Brasil.** Tese de Doutorado – UNICAMP, Campinas, 2015.

DAVISON, J.; Thambimuthu, K. **Technologies for capture of carbon dioxide**. Cheltenham, UK: Greenhouse Gas Control Technologies, 2005. v I, p.3-13.

DESIDERI, U.; ANTONELLI, M. **A simplified method for the evaluation of the performance of coal fired power plant with carbon capture**. Pisa, Itália: Applied Thermal Engineering, 2014; v 64, p. 263-272.

FIGUEROA, J.D. et al. **Advances in CO₂ capture technology** - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Pittsburgh, EUA: International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. v 2, p. 9-20.

GALLO W.L.R.; MILANEZ L.F. **Choice of a reference state for exergetic analysis**. Campinas, São Paulo: Energy, 1990, v 15, p. 113-121.

GAZZANI, M.; MACCHI, E.; MANZOLINI, G., 2013. **CO₂ capture in natural gas combined cycle with SEWGS. Part A: Thermodynamic performances**. Porto, Portugal: International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013; v 12, p. 493-501.

GHIORZI, T. M. **Análise exergética em plantas de separação primária de petróleo**. Dissertação de mestrado – UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1997.

GIBBINS, J.; CHALMERS, H. **Carbon capture and storage**. Londres, UK: Energy Policy, 2008. v 36, p. 4317-4322.

GLOBAL CCS INSTITUTE. Disponível em
< <http://www.globalccsinstitute.com/>>. Acesso em 02 de fevereiro de 2014.

GODEC, M.L.; KUUSKRAA, V.A.; DIPIETRO, P. **Opportunities for using anthropogenic CO₂ for Enhanced Oil**. Virgínia, EUA: Energy Fuels, 2013; v 27, p. 4183-4189.

GOTO, K.; YOGO, K.; HIGASHII T. **A review of efficiency penalty in a coal-fired power plant with post-combustion CO₂ capture.** Quioto, Japão: Applied Energy, 2013 v 111, p. 710-720.

GRAVA, W. M. **Tecnologias de captura e sequestro de CO₂.** Material da disciplina do curso de Especialização em Engenharia de Processamento de Gás Natural, 2013. Rio de Janeiro, Brasil.

HABERT, A.C; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Rio de Janeiro, Brasil: e-papers, 2006; p. 181.

HONGJUN, Y. et al. **Economic Comparison of Three Gas Separation Technologies for CO₂ Capture from Power Plant Flue Gas.** Guangzhou, China Chinese: Journal of Chemical Engineering, 2011; v 19, p. 615-620.

HUSSAIN, A.; HÄGG M.-B., 2010. **A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane.** Trondheim, Noruega: Journal of Membrane Science; v 359, p. 140-148.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS - IBP. Disponível em <<http://www.ibp.org.br>> Acesso em 20 de agosto de 2015.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE - IPCC - WORKING GROUP I. **Climate Change 2007: The Physical Science Basis.** Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, and New York, NY, 2007.

IRIBARREN, D.; PETRAKOPOULOU F.; DUFOUR, J. **Environmental and thermodynamic evaluation of CO₂ capture, transport and storage with and without enhanced resource recovery.** Móstoles, Spanha: Energy, 2013. v 50, p. 477-485.

KAZAMA, S.; HARAYA, K. **Optimization of CO₂ concentration captured by membrane technology** - Possibility of reduction in CO₂ capture energy and cost. Quioto, Japão: Energy Procedia, 2013; v 37, p. 969-975.

KOTOWICZ, J.; CHMIELNIAK, T.; JANUSZ-SZYMANSKA, K. **The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant.** Gliwice, Polônia: Energy, 2010; v 35, p. 841-850.

KUROKAWA, H.; SHIRASAKI, Y.; YASUDA I. **Energy-Efficient distributed carbon capture in hydrogen production from natural gas.** Tóquio Japão: Energy Procedia, 2011; v 4, p. 674-680.

MAIA, J.L.P. **Estudo de nova especificação de gás com alto teor de CO₂ em instalações marítimas de produção de petróleo.** Rio de Janeiro, Brasil: Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP, 2º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, 2013.

MAIA, J.L.P. **Separação e captura do dióxido de carbono em instalações marítimas de produção de petróleo.** Tese de Doutorado – USP, São Paulo, 2007.

MANNING, F.S.; THOMPSON, R.E. **Oilfield processing of petroleum.** Volume one: Natural gas. Oklahoma, USA: PennWell Corporation, 1991.

MEDINA, P.L.N. **Uma abordagem da teoria dos jogos para ratear os benefícios oriundos da injeção de gás rico em CO₂ nos reservatórios do pré-sal.** Dissertação de mestrado – COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, 2012.

MERKEL, T.C. et al. **Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes.** Menlo Park, USA: Journal of Membrane Science, 2010; v 359, p. 126-139.

MONDAL, M.K.; BALSORA, H.K.; VARSHNEY, P. **Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review.** Uttar Pradesh, Índia: Energy, 2012; v 46, p. 431-441.

MONTEIRO, J.G.M.S. **Um estudo sobre alternativas de sequestro de carbono: modelos, métricas e otimalidade.** Dissertação de Mestrado – UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

MORAN J. *et al.* **Princípios de termodinâmica para engenharia.** Rio de Janeiro: LTC, 2014.

NEVES, M.V.S. **Eficiência energética de unidades estacionárias de produção de petróleo.** Dissertação de Mestrado – COOPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

OLIVEIRA, S.; VAN HOMBEECK, M. **Exergy analysis of petroleum separation process in offshore platforms.** São Paulo: Energy Conversion and Management, 1997. v 38, n 15-17, p. 1577-1584.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, and Biotechnological Applications.** New York, USA: CRC Press, 2008.

PICHOT, P. **Compressor application engineering.** Volume 1: Compression equipment. Texas, EUA: Gulf Publishing Company, 1986.

PIRES, J.C.M. *et al.* **Recent developments on carbon capture and storage: an overview.** Porto, Portugal: Chemical Engineering Research and Design, 2011; v 89, p. 1446-1460.

QUELHAS, A.D. *et al.* **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente.** Rio de Janeiro: LCT, 2011.

ROSA, A.J.; CARVALHO, R.S.; XAVIER, J.A.D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência - Petrobras, 2011; p. 832.

RUFFORD, T. E. et al. **The removal of CO₂ and N₂ from natural gas**: A review of conventional and emerging process technologies. Austrália: Journal of Petroleum Science Engineering, 2012; v 94-95, p. 123-154.

SAYGIN, D. et al. **Modelling the future CO₂ abatement potentials of energy efficiency and CCS**: The case of the Dutch industry. Utrecht, Holanda: International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013; v 18, p. 23-37.

SCHOLES, C.A. et al. **CO₂ capture from pre-combustion processes - Strategies for membrane gas separation**. Melbourne, Austrália: International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010; v 4, p. 739-755.

SCHOLES, C.A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. **Membrane gas separation applications in natural gas processing**. Melbourne, Austrália: Fuel, 2012; v 96, p. 15-28.

SHAO, P. et al. **Simulation of membrane-based CO₂ capture in a coal-fired power plant**. Ontario, Canadá: Journal of Membrane Science, 2013; v 427, p. 451-459.

SZARGUT, J. **International progress in second law analysis**. Gliwice, Polônia: Energy, 1980; v 5, p. 709-718.

SZARGUT, J; MORRIS D. R.; STEWARD F. R. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. EUA: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

VACCARELLI, M.; CARAPELLUCCI, R.; GIORDANO, L. **Energy and economic analysis of the CO₂ capture from flue gas of combined cycle power plants**. Áquila, Itália: Energy Procedia, 2014; v 45, p. 1165-1174.

VALERA, G. **Diagrama de fases del dióxido de carbono**. Barcelona, Espanha: Blogspot Química Pierre Curie, 2011. Disponível em <http://quimicapierrecurie.blogspot.com.br/2011/10/diagrama-de-fases-del-dioxido-de-carboni.html>. Acesso em 15 de junho de 2014.

YANG, D. et al. **Parametric study of the membrane process for carbon dioxide removal from natural gas**. PR China: Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009; v 48, p. 9013-9022.

YEO, Z.Y. et al. **Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas: A review**. Selangor, Malásia; Journal of Natural Gas Chemistry, 2012; v 21, p. 282-298.

ZHAO, L. et al. **Concepts and investment cost analyses of multi-stage membrane systems used in post-combustion processes**. Jülich, Alemanha: Energy Procedia, 2009; v 1, p.269-278.

Apêndices

Apêndice A

A tabela A1 deste apêndice apresenta os dados de oferta interna de energia renovável e não renovável, extraídos do site do IBP – Instituto brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. O gráfico A1 consolida todos esses dados.

As tabelas A2, A3, A4 e A5 mostram a produção, reinjeção, queima e perda e consumo próprio de gás natural no Brasil, mensalmente, desde 2000 até junho de 2015, extraídas do site da ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Tabela A1: Oferta Interna de Energia, em mil tep (IBP, 2015)

Grupo	Produto	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979
Energia não renovável	Carvão mineral e derivados	2.437	2.453	2.583	2.538	2.692	3.200	3.416	4.332	4.981	5.411
	Gás Natural	170	263	295	338	513	571	637	764	926	971
	Petróleo e derivados	25.251	28.006	31.314	37.479	41.413	43.718	47.965	48.881	53.332	56.599
	Urânio (U308) e derivados	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Energia não renovável Total		27.858	30.723	34.192	40.355	44.619	47.490	52.017	53.978	59.240	62.981
Energia renovável	Derivados da cana-de-açúcar	3.593	3.821	4.317	4.619	4.594	4.161	4.695	6.357	7.149	8.170
	Hidráulica e eletricidade	3.420	3.712	4.355	4.975	5.650	6.219	7.132	8.026	8.822	10.015
	Lenha e carvão vegetal	31.851	31.807	32.143	31.897	32.599	33.154	31.882	30.822	29.794	30.375
	Outras renováveis	223	233	301	311	349	363	412	470	561	822
Energia renovável Total		39.088	39.573	41.117	41.802	43.191	43.896	44.120	45.675	46.325	49.382
Total		66.946	70.296	75.308	82.157	87.810	91.386	96.138	99.653	105.565	112.363

Grupo	Produto	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989
Energia não renovável	Carvão mineral e derivados	5.902	5.774	6.104	6.865	8.477	10.021	10.145	10.624	10.857	10.773
	Gás Natural	1.091	1.044	1.400	1.905	2.406	2.945	3.475	3.988	4.050	4.259
	Petróleo e derivados	55.393	50.824	50.817	47.638	46.535	49.239	54.084	55.223	56.520	57.513
	Urânio (U308) e derivados	0	0	16	0	857	916	37	291	167	473
Energia não renovável Total		62.387	57.642	58.337	56.407	58.276	63.122	67.741	70.126	71.594	73.018
Energia renovável	Derivados da cana-de-açúcar	9.129	9.643	11.409	14.550	15.989	17.877	18.143	20.577	19.535	19.346
	Hidráulica e eletricidade	11.063	11.219	12.101	13.001	14.314	15.498	16.566	17.400	18.658	19.497
	Lenha e carvão vegetal	31.083	30.415	29.109	30.233	33.339	32.925	32.766	32.777	32.565	32.953
	Outras renováveis	1.010	1.094	1.169	1.194	1.425	1.583	1.770	1.862	2.002	1.998
Energia renovável Total		52.286	52.372	53.788	58.978	65.068	67.883	69.245	72.615	72.760	73.793
Total		114.673	110.014	112.124	115.386	123.343	131.006	136.987	142.741	144.354	146.811

Grupo	Produto	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Energia não renovável	Carvão mineral e derivados	9.598	11.003	10.678	11.001	11.292	11.843	12.220	12.293	12.041	12.193
	Gás Natural	4.337	4.355	4.595	4.926	5.128	5.424	5.946	6.495	6.813	7.761
	Petróleo e derivados	57.749	59.115	60.869	63.042	68.918	70.786	76.648	82.561	86.346	87.417
	Urânio (U308) e derivados	598	422	347	145	43	911	783	1.164	1.522	1.391
Energia não renovável Total		72.281	74.894	76.488	79.113	85.380	88.964	95.597	102.513	106.722	108.763
Energia renovável	Derivados da cana-de-açúcar	18.988	19.943	20.342	20.194	22.773	22.814	23.893	25.378	25.284	25.235
	Hidráulica e eletricidade	20.051	21.050	21.264	22.576	23.595	24.866	25.990	27.461	28.444	28.623
	Lenha e carvão vegetal	28.537	26.701	25.089	24.793	24.854	23.266	21.976	21.668	21.265	22.130
	Outras renováveis	2.126	2.338	2.746	2.984	3.0046	2.924	3.088	3.283	3.450	3.970
Energia renovável Total		69.702	70.032	69.441	70.547	74.227	73.870	74.946	77.790	78.442	79.958
Total		141.983	144.926	145.929	149.659	159.608	162.834	170.543	180.303	185.165	188.721

Grupo	Produto	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Energia não renovável	Carvão mineral e derivados	12.999	12.793	12.383	12.848	13.470	12.991	12.809	13.575	13.769	11.110
	Gás Natural	10.256	12.548	14.809	15.512	19.061	20.526	21.716	22.199	25.934	21.329
	Petróleo e derivados	86.743	87.975	85.152	80.688	83.648	84.553	85.545	89.239	92.410	92.263
	Urânio (U308) e derivados	1.806	3.783	3.698	3.621	3.170	2.549	3.667	3.309	3.709	3.433
Energia não renovável Total		111.804	117.100	116.042	112.669	119.348	120.619	123.737	128.321	135.822	128.136
Energia renovável	Derivados da cana-de-açúcar	20.761	22.916	25.438	27.093	28.775	30.150	33.003	37.852	42.872	43.978
	Hidráulica e eletricidade	29.980	26.282	27.749	29.477	30.804	32.379	33.537	35.505	35.412	37.036
	Lenha e carvão vegetal	23.060	22.443	23.648	25.973	28.203	28.468	28.589	28.628	29.227	24.610
	Outras renováveis	4.438	4.631	5.055	5.663	5.860	6.320	6.754	7.705	8.526	9.459
Energia renovável Total		78.239	76.272	81.890	88.206	93.642	97.310	101.884	109.690	116.037	115.083
Total		190.043	193.372	197.932	200.875	212.990	217.936	225.621	238.011	251.860	243.218

Grupo	Produto	2010	2011	2012	2013
Energia não renovável	Carvão mineral e derivados	14.462	15.449	15.288	16.478
	Gás Natural	27.536	27.721	32.598	37.792
	Petróleo e derivados	101.714	105.172	111.413	116.500
	Urânio (U308) e derivados	3.857	4.187	4.286	3.896
Energia não renovável Total		147.569	152.529	163.586	174.665
Energia renovável	Derivados da cana-de-açúcar	47.102	42.777	43.557	47.603
	Hidráulica e eletricidade	37.663	39.923	39.181	37.054
	Lenha e carvão vegetal	25.998	25.997	25.683	24.580
	Outras renováveis	10.464	11.113	11.405	12.313
Energia renovável Total		121.227	119.809	119.825	121.550
Total		268.796	272.338	283.411	296.215

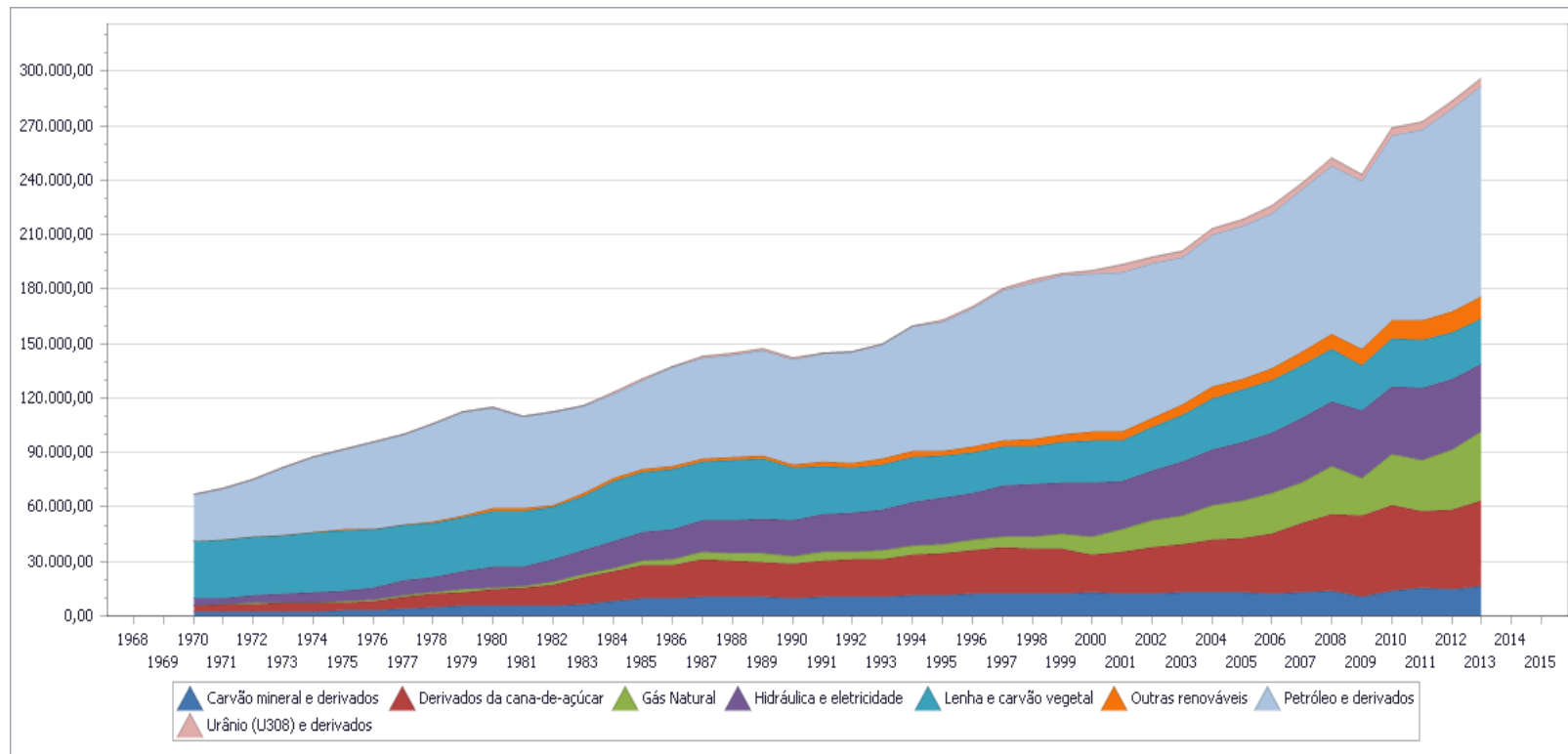


Gráfico A1: Oferta Interna de Energia, em mil tep (IBP, 2015)

Tabela A2: Produção nacional de gás natural de 2000 a 2015 (mil m³)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Janeiro	1.068.935	1.169.771	1.335.166	1.317.096	1.381.342	1.470.285	1.456.525	1.487.442
Fevereiro	980.657	1.089.567	1.238.338	1.207.263	1.319.177	1.310.045	1.335.771	1.374.223
Março	1.087.442	1.180.630	1.378.671	1.315.645	1.433.681	1.471.608	1.476.417	1.526.932
Abril	1.059.863	1.116.020	1.332.614	1.283.424	1.390.912	1.471.787	1.467.439	1.488.875
Maiο	1.108.285	1.154.038	1.366.700	1.292.164	1.392.777	1.558.917	1.542.849	1.482.372
Junho	1.106.878	1.134.248	1.304.133	1.231.728	1.390.781	1.501.361	1.472.320	1.478.895
Julho	1.135.135	1.180.637	1.295.414	1.326.925	1.463.457	1.523.204	1.552.907	1.561.767
Agosto	1.102.478	1.169.423	1.321.210	1.371.809	1.457.533	1.505.034	1.518.976	1.544.445
Setembro	1.119.512	1.147.600	1.251.907	1.353.389	1.417.595	1.417.844	1.427.135	1.472.156
Outubro	1.148.547	1.151.292	1.256.030	1.403.236	1.464.053	1.496.159	1.522.304	1.540.580
Novembro	1.148.621	1.201.295	1.208.174	1.331.020	1.366.919	1.496.651	1.447.438	1.536.633
Dezembro	1.216.524	1.304.276	1.236.796	1.358.365	1.492.929	1.476.306	1.486.079	1.657.333
Total do Ano	13.282.877	13.998.798	15.525.153	15.792.064	16.971.156	17.699.201	17.706.161	18.151.652

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Janeiro	1.683.977	1.658.681	1.815.140	2.053.934	2.203.888	2.351.423	2.491.026	2.993.305
Fevereiro	1.646.144	1.569.905	1.694.797	1.758.887	1.946.003	2.143.047	2.330.953	2.669.995
Março	1.791.643	1.791.627	1.843.742	1.904.510	2.054.450	2.394.883	2.585.681	2.964.306
Abril	1.743.011	1.683.245	1.836.473	1.876.305	1.959.384	2.241.018	2.485.701	2.830.274
Maiο	1.785.670	1.810.717	1.924.897	2.066.653	2.120.449	2.320.418	2.620.634	2.887.097
Junho	1.831.120	1.772.267	1.887.284	2.018.035	2.159.457	2.399.642	2.596.957	2.865.478
Julho	1.872.124	1.798.173	1.934.056	2.073.235	2.200.352	2.433.399	2.724.201	
Agosto	1.892.858	1.768.056	1.937.858	2.062.183	2.212.626	2.386.582	2.818.105	
Setembro	1.821.059	1.798.723	1.917.639	1.957.824	2.152.293	2.344.312	2.667.944	
Outubro	1.924.308	1.842.935	2.014.040	2.053.978	2.262.116	2.258.739	2.873.238	
Novembro	1.767.928	1.773.482	1.987.016	2.036.033	2.199.599	2.371.898	2.750.852	
Dezembro	1.832.810	1.873.709	2.145.505	2.212.155	2.361.629	2.528.853	2.949.583	
Total do Ano	21.592.652	21.141.520	22.938.447	24.073.731	25.832.245	28.174.213	31.894.874	17.210.455

Tabela A3: Reinjeção de gás natural de 2000 a 2015 (mil m³)

Meses	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Janeiro	170.645	259.590	292.284	268.632	292.744	338.032	253.444	276.403
Fevereiro	199.872	223.355	267.581	236.604	294.708	269.152	219.874	260.406
Março	232.045	258.051	300.903	273.208	306.196	216.370	275.689	294.394
Abril	226.961	236.767	279.643	257.680	301.540	247.187	288.673	305.998
Mai	226.202	255.389	290.270	253.508	314.577	231.424	271.898	296.253
Junho	231.431	252.969	295.025	251.333	297.151	236.171	259.857	300.409
Julho	234.641	242.980	296.811	266.526	321.284	246.815	270.725	304.253
Agosto	222.505	256.237	298.543	281.943	323.702	244.015	272.569	297.419
Setembro	226.367	263.641	280.170	313.055	283.942	246.516	237.831	276.337
Outubro	257.567	260.663	265.043	309.117	284.775	270.432	285.759	281.980
Novembro	247.966	256.629	258.265	292.482	285.295	196.134	272.620	302.057
Dezembro	252.367	261.122	258.665	286.930	310.280	243.410	260.989	298.396
Total do Ano	2.728.569	3.027.392	3.383.203	3.291.019	3.616.195	2.985.658	3.169.930	3.494.306

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Janeiro	302.868	379.912	396.168	372.187	348.945	293.771	425.662	642.389
Fevereiro	288.215	339.023	326.528	342.872	297.370	253.254	410.195	580.566
Março	317.458	352.786	387.873	350.790	328.436	273.506	464.334	677.949
Abril	320.981	342.166	375.553	363.857	266.690	272.384	457.002	716.559
Maiο	316.759	351.605	382.900	380.797	317.255	288.943	492.301	718.340
Junho	330.143	359.999	374.277	354.850	309.616	305.303	465.165	689.621
Julho	337.213	362.030	586.051	345.700	306.415	338.070	451.042	
Agosto	341.341	380.731	379.617	321.244	306.789	332.767	475.710	
Setembro	312.458	357.261	337.173	281.440	274.521	338.608	476.601	
Outubro	319.482	367.324	344.447	300.247	278.136	386.186	518.591	
Novembro	343.509	365.410	309.359	295.841	230.626	381.718	502.304	
Dezembro	363.723	393.049	372.443	327.908	277.935	418.493	600.782	
Total do Ano	3.894.149	4.351.297	4.572.390	4.037.732	3.542.733	3.883.004	5.739.690	4.025.423

Tabela A4: Queima e perda de gás natural de 2000 a 2015 (mil m³)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Janeiro	192.336	216.515	261.456	154.349	109.247	132.286	118.920	161.637
Fevereiro	152.712	267.657	250.470	136.644	110.352	141.530	124.037	147.969
Março	135.011	224.126	270.514	142.876	103.489	234.841	143.886	155.669
Abril	154.640	222.074	244.182	142.443	104.117	281.630	130.260	142.762
Maiο	166.458	223.293	191.854	134.990	117.946	314.267	206.361	191.204
Junho	198.127	205.336	143.275	119.270	135.519	275.373	198.234	169.166
Julho	236.556	196.818	137.892	120.174	148.285	222.096	184.316	195.290
Agosto	196.711	231.681	116.865	139.239	111.026	201.981	166.812	154.937
Setembro	222.274	194.742	119.890	123.436	111.009	162.613	134.952	124.277
Outubro	225.907	175.682	120.419	143.238	124.638	164.148	162.151	147.915
Novembro	227.621	198.641	119.469	141.689	130.672	219.386	127.257	153.254
Dezembro	262.288	264.110	159.802	127.681	162.339	124.292	154.524	203.408
Total do Ano	2.370.639	2.620.676	2.136.090	1.626.030	1.468.639	2.474.442	1.851.708	1.947.489

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Janeiro	184.857	188.577	214.663	187.994	139.279	120.934	148.554	125.366
Fevereiro	146.669	227.866	233.336	135.167	95.347	127.693	120.093	91.369
Março	144.554	314.467	223.743	113.527	113.341	115.926	134.235	117.566
Abril	140.921	299.365	210.910	85.975	108.949	117.411	139.339	109.932
Maiο	180.189	287.100	220.897	124.005	111.921	99.312	146.788	99.375
Junho	198.897	400.781	173.617	134.054	107.098	111.516	127.923	108.587
Julho	188.005	374.581	175.308	160.417	111.162	90.392	139.606	
Agosto	186.234	305.191	190.908	140.724	111.163	101.814	141.033	
Setembro	199.431	299.580	196.696	163.339	136.817	82.003	118.638	
Outubro	232.232	256.996	170.354	180.769	139.168	87.651	120.285	
Novembro	185.790	238.243	202.370	172.083	136.195	113.870	132.324	
Dezembro	199.153	231.292	204.957	158.171	134.078	134.363	150.390	
Total do Ano	2.186.934	3.424.040	2.417.759	1.756.226	1.444.517	1.302.885	1.619.208	652.195

Tabela A5: Consumo próprio de gás natural de 2000 a 2015 (mil m³)

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Janeiro	144.627	155.467	141.595	170.714	180.725	197.454	238.116	256.987
Fevereiro	138.665	133.374	129.233	152.161	168.048	176.842	213.361	236.782
Março	157.000	150.927	149.336	161.748	188.636	180.523	240.748	252.911
Abril	143.225	136.396	154.535	157.491	179.623	194.536	227.628	225.246
Mai	147.188	140.579	160.599	163.177	173.871	207.334	229.657	239.589
Junho	146.912	143.945	158.939	161.059	175.288	192.404	216.360	229.932
Julho	147.352	153.109	165.750	183.181	181.119	202.200	226.776	252.857
Agosto	140.177	147.817	174.694	181.923	196.226	202.010	229.037	242.526
Setembro	141.867	140.521	170.274	179.959	193.915	214.544	225.006	236.864
Outubro	139.814	138.100	172.031	186.721	198.665	239.973	249.057	237.601
Novembro	141.037	149.444	147.202	173.443	183.702	224.639	245.234	225.269
Dezembro	150.348	144.627	152.282	176.704	195.483	240.856	264.151	242.206
Total do Ano	1.738.213	1.734.307	1.876.471	2.048.280	2.215.302	2.473.315	2.805.131	2.878.771

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Janeiro	223.481	262.372	287.013	310.173	332.110	325.861	335.949	379.746
Fevereiro	213.725	230.748	264.654	283.662	307.085	301.162	305.873	340.676
Março	228.055	245.144	299.481	307.589	321.933	326.007	343.543	373.841
Abril	217.245	235.613	304.806	305.223	314.051	318.208	332.220	367.725
Maiο	246.994	249.276	316.280	314.758	329.203	335.327	350.700	373.752
Junho	249.489	238.409	303.449	306.799	316.822	327.085	339.040	347.961
Julho	254.612	247.011	309.428	308.354	331.197	337.530	354.906	
Agosto	255.970	257.181	297.233	322.464	322.966	333.774	362.125	
Setembro	245.825	262.677	282.273	300.508	313.897	336.118	351.645	
Outubro	252.021	282.628	283.816	305.458	331.413	345.119	362.220	
Novembro	247.404	282.968	284.819	315.132	308.549	330.654	356.890	
Dezembro	257.075	290.210	314.830	323.246	339.413	342.249	387.552	
Total do Ano	2.891.897	3.084.237	3.548.083	3.703.366	3.868.639	3.959.094	4.182.663	2.183.701

Apêndice B

As tabelas B1 e B2 foram extraídas do *API Compendium of Greenhouse gas emissions methodologies for the oil and natural gas industry* - 2009. A primeira mostra as potenciais fontes de emissão dos principais gases de efeito estufa - CO₂, N₂O e CH₄ – no setor de Exploração e Produção da indústria petrolífera. E a segunda tabela mostra as potenciais fontes de emissão dos gases CO₂, N₂O e CH₄ no CCS - Carbon Capture and Storage.

Tabela B1: Potenciais fontes de emissão dos principais gases de efeito estufa no setor de E&P.

EXPLORATION AND PRODUCTION	CO₂	N₂O	CH₄
<i>COMBUSTION SOURCES – Stationary Devices</i>			
Boilers/steam generators	X	X	X
Dehydrator reboilers	X	X	X
Heaters/treaters	X	X	X
Internal combustion (IC) engine generators	X	X	X
Fire pumps	X	X	X
Reciprocating compressor drivers	X	X	X
Turbine electric generators	X	X	X
Turbine/centrifugal compressor drivers	X	X	X
Well drilling	X	X	X
Flares	X	X	X
Incinerators	X	X	X
<i>COMBUSTION SOURCES – Mobile Sources</i>			
Mobile drilling equipment	X	X	X
Other company vehicles	X	X	X
Planes/helicopters	X	X	X
Supply boats, barges	X	X	X
Site preparation, construction, and excavation	X	X	X
<i>INDIRECT SOURCES</i>			
Electricity imports	X	X	X
Process heat/steam imports	X	X	X
Cogeneration	X	X	X
<i>VENTED SOURCES – Process Vents</i>			
Dehydration processes			X
Dehydrator Kimray pumps			X
Gas sweetening processes	X		X

EXPLORATION AND PRODUCTION	CO₂	N₂O	CH₄
<i>VENTED SOURCES – Other Venting</i>			
Storage tanks and drain vessels	X (*)		X
Exploratory drilling	X (*)		X
Well testing and completions	X (*)		X
Pneumatic devices	X (*)		X
Chemical injection pumps	X (*)		X
Gas sampling and analysis	X (*)		X
<i>VENTED SOURCES – Maintenance/Turnarounds</i>			
Mud degassing	X (*)		X
Low pressure gas well casing	X (*)		X
Compressor blowdowns	X (*)		X
Compressor starts	X (*)		X
Gathering pipeline blowdowns	X (*)		X
Vessel blowdown	X (*)		X
Well completions	X (*)		X
Well unloading and workovers	X (*)		X
<i>VENTED SOURCES – Non-routine Activities</i>			
Emergency shutdown (ESD)/ emergency safety blowdown (ESB)	X (*)		X
Pressure relief valves (PRVs)	X (*)		X
Well blowouts (when not flared)	X (*)		X
Fire Suppression			
<i>FUGITIVE SOURCES</i>			
Equipment component leaks	X (*)		X
Wastewater treatment	X		X
Air Conditioning/Refrigeration			

(*) Depende do teor de CO₂ da corrente de gás natural produzida.

Tabela B2: Potenciais fontes de emissão dos principais gases de efeito estufa no CCS.

CCS	CO₂	N₂O	CH₄
<i>COMBUSTION SOURCES – Stationary Devices</i>			
Boilers/steam generators	X	X	X
Dehydrator reboilers	X	X	X
Heaters/treaters	X	X	X
Fire pumps	X	X	X
Internal combustion (IC) engine generators	X	X	X
Reciprocating compressor drivers	X	X	X
Turbine/centrifugal compressor drivers	X	X	X
Turbine electric generators	X	X	X
Well drilling	X	X	X
Flares	X	X	X
Incinerators	X	X	X
<i>COMBUSTION SOURCES – Mobile Sources</i>			
Marine, road or railroad tankers	X	X	X
Other company vehicles	X	X	X
Planes/helicopters	X	X	X
<i>INDIRECT SOURCES</i>			
Electricity imports	X	X	X
<i>VENTED SOURCES – Process Vents</i>			
Dehydration processes	X		X (*)
Dehydrator Kimray pumps	X		X (*)
Gas sweetening processes	X		X (*)
<i>VENTED SOURCES – Other Venting</i>			
Intermediate storage	X		X (*)
Storage tanks	X		X (*)
Loading/unloading/transit	X		X (*)
Pneumatic devices	X		X (*)
Chemical injection pumps	X		X (*)
<i>VENTED SOURCES – Maintenance/Turnarounds</i>			
Maintenance	X		X (*)
Gas sampling and analysis	X		X (*)
Compressor blowdowns	X		X (*)
Compressor starts	X		X (*)
Pipeline blowdowns	X		X (*)
Vessel blowdown	X		X (*)
<i>VENTED SOURCES – Non-routine Activities</i>			
Emergency releases	X		X (*)
Fire suppression			

CCS	CO₂	N₂O	CH₄
<i>FUGITIVE SOURCES</i>			
Well leakage	X		X (*)
Equipment and pipeline leaks	X		X (*)
Wastewater treatment	X		X (*)
Air conditioning/refrigeration			
Fugitive emissions from ships	X		X (*)
Physical leakage from geological formations	X		X (*)

(*) Depende do teor de CH₄ da corrente de gás natural produzida.

Apêndice C

Seguem os enunciados de Clausus, Kelvin-Plank e da entropia. Esses enunciados formulam a 2ª Lei da Termodinâmica e são referências para a análise de Exergia de um sistema.

Enunciado de Clausus: *“É impossível construir um dispositivo que funcione em um ciclo e não produza qualquer outro efeito que não seja a transferência de calor de um corpo com temperatura mais baixa para um corpo com temperatura mais alta”.*

Em outras palavras, o enunciado de Clausius afirma que é impossível para qualquer sistema operar de tal maneira que o único resultado seja a transferência de energia sob a forma de calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente. Para resfriar um corpo mais quente é necessário que um agente externo realize um trabalho sobre este sistema.

Enunciado de Kelvin-Plank: *“É impossível para qualquer sistema operar em um ciclo termodinâmico e fornecer uma quantidade líquida de trabalho para a sua vizinhança enquanto recebe energia por transferência de calor de um único reservatório térmico”.*

De maneira mais simples, o enunciado diz que é impossível para qualquer dispositivo que opera em um ciclo receber calor de um único reservatório e ter um rendimento de 100%, ou seja, sempre há uma quantidade de calor que não se transforma em trabalho efetivo.

Enunciado de Entropia: *“É impossível para qualquer sistema operar de uma maneira que a entropia seja destruída”.*

Assim como a massa e a energia, a entropia pode ser transferida para dentro ou para fora de um volume de controle, mas, ao contrário das mesmas que se conservam, a entropia é produzida no interior dos sistemas sempre que estão em condições não ideais (de irreversibilidade).

Com estes enunciados, define-se Exergia. No capítulo 5 foi citada a definição de Exergia, por Moran *et al.* (2014): “Exergia é o máximo trabalho teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto por um sistema e o ambiente, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente (atinge o estado morto).”

Szargut *et al.* (1980) também define Exergia, de maneira um pouco mais detalhada: “*Exergia é a quantidade de trabalho que pode ser obtida quando uma quantidade de matéria é trazida a um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns do ambiente, por meio de processos reversíveis, envolvendo interações apenas com estes componentes*”.

O equilíbrio termodinâmico entre o sistema e o meio ocorre quando uma quantidade de matéria está com as propriedades termodinâmicas iguais àsquelas do meio que a cerca, chamada de estado morto.

Quanto maior a diferença entre as propriedades do sistema e do meio, maior é o desequilíbrio e, portanto, maior é a capacidade desta quantidade de matéria realizar trabalho para trazer o sistema ao estado de equilíbrio com o meio.

Mas a consideração de que o ambiente (estado morto) não sofre variações termodinâmicas não é tão trivial.

Segundo Ghiorzi (1997) há essencialmente duas correntes de pensamento que discutem sobre a questão da determinação do ambiente de referência. A primeira delas afirma que o ambiente deve ser escolhido para cada situação específica, considerando o potencial químico das substâncias presentes, a temperatura e a pressão do ambiente. Gallo e Milanez (1990) apontam Wepfer e Gaggioli, Tribus *et al.*, Evans, Moran e Reistad como defensores desta corrente.

A outra corrente, também mostrada por Gallo e Milanez (1990), é apresentada nas obras de Szargut, Szargut e Dzierżyniewicz, e Morris e Szargut, e adota um modelo em que o ambiente tem condição normal e fixa de temperatura, pressão e composição química, mesmo que tais condições não coincidam com as do ambiente em que o sistema esteja situado. Szargut (1980) propõe que sejam adotados como temperatura e pressão do ambiente de referência os seguintes valores: $T_0 = 298,15 \text{ K}$ e $P_0 = 101,325 \text{ kPa}$. Como estas condições estão bastante próximas da realidade das plantas de produção de petróleo *offshore*, elas foram adotadas nesta dissertação.

Apêndice D

O simulador de separação de gases via permeação em membranas em Excel, desenvolvido pelo H₂CIN - Laboratório de Hidrorrefino, Engenharia de

Processos e Termodinâmica Aplicada da Escola de Química da UFRJ, utiliza conceitos e premissas básicas tais como:

O módulo de membrana é operado em regime permanente. Logo, o balanço de taxa de massa em regime permanente é representado por:

$$\frac{dm}{dt} = 0$$

Portanto,

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s$$

- O somatório das frações molares é igual a 1:

$$\sum_{i=1}^j y_i = 1$$

- O somatório dos volumes parciais é igual ao volume total.

$$V_i = y_i V$$

$$\sum_{i=1}^j V_i = V$$

- O mesmo ocorre com as pressões parciais:

$$p_i = y_i p$$

$$\sum_{i=1}^j p_i = p$$

Apêndice E

Neste apêndice seguem os números das tabelas e as páginas do API *Compendium of Greenhouse gas emissions methodologies for the oil and natural gás industry*, 2009 que foram utilizadas para os cálculos das emissões dos principais gases de efeito estufa dos equipamentos estudados, relacionados com a captura e reinjeção de CO₂ no processamento de gás natural de uma instalação de produção de petróleo *offshore*.

Tabela E1: Fatores de emissão de CH₄ e de N₂O nos aquecedores, caldeiras, turbocompressores e *flare*.

Fonte do fator de emissão	CH ₄		N ₂ O		Unidade	Tab.	Pág.
Aquecedores/ caldeiras	EF_{AB_CH4}	2,3	EF_{AB_N2O}	0,64	lb/10 ⁶ scf	4.7	157
Turbinas	EF_{T_CH4}	0,0086	EF_{T_N2O}	0,003	lb/10 ⁶ Btu	4.9	164
<i>Flare</i>	-	-	EF_{F_N2O}	5,9E-7	ton/10 ⁶ scf	4.12	175
Geração de eletricidade	EF_{GE_C} $H4$	7,26E-5	EF_{GE_N2O}	1,09E-4	ton/10 ⁶ Wh	7.1	390