

## ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE FLUIDOS DE PETRÓLEO COM DIFERENTES TEORES DE CO<sub>2</sub><sup>1</sup>

Mariana Dill Carvalho<sup>2</sup>, Antonio Marinho Barbosa Neto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Vinculado ao projeto “Análise Integrada de Sistemas de Produção de Petróleo”

<sup>2</sup> Acadêmico (a) do Curso de Engenharia de Petróleo – CESFI – Bolsista PROBIC/UDESC

<sup>3</sup> Orientador, Departamento de Engenharia de Petróleo – CESFI – [antonio.marinho@udesc.br](mailto:antonio.marinho@udesc.br)

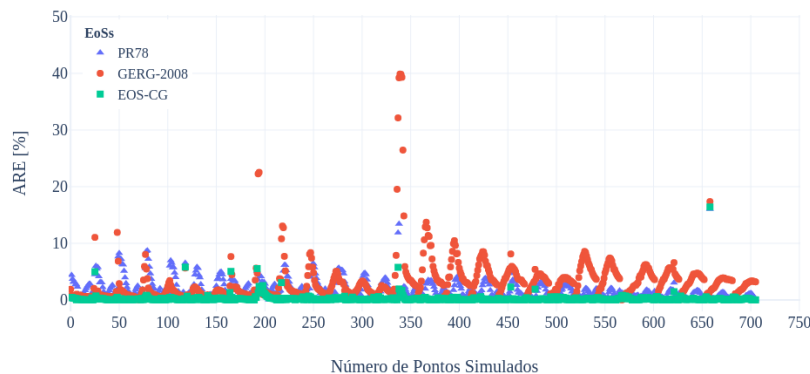
A partir do Acordo de Paris, que estabeleceu a 21<sup>a</sup> Conferência de Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas no final de 2015 (Souza, 2017), a busca pela redução das emissões de gases de efeito estufa impulsionou a substituição de combustíveis fósseis com alto teor de carbono por energia de fontes renováveis (Wegge, 2016). Nesse cenário, tecnologias capazes de capturar o CO<sub>2</sub> produzido pelas indústrias com alta demanda de energia foram desenvolvidas. Apesar da necessidade de grandes investimentos em equipamentos de capital e dos altos custos operacionais (Lasala, 2016), a captura e armazenamento de carbono (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) oferece alto valor agregado para as economias envolvidas, resultando em saldos positivos para as empresas e para os países comprometidos.

Entretanto, esse cenário apresenta desafios significativos, uma vez que misturas ricas em CO<sub>2</sub> são comumente transportadas sob condições de pressão e temperatura acima do ponto crítico. Estas condições configura a mistura em um estado termodinâmico supercrítico, de modo que sua viscosidade se assemelha à de um gás e sua densidade à de um líquido. Além disso, alguns estudos laboratoriais mostraram que a presença de impurezas (nitrogênio, oxigênio, argônio, hidrogênio, água etc.) pode afetar as propriedades termofísicas e o comportamento de fases nos processos de escoamento tanto em tubulações como em meios porosos (Al-Siyabi, 2013). Desse modo, a maior incerteza na avaliação dos custos associados à CCS está relacionada a ausência de um modelo termodinâmico capaz de prever as propriedades termofísicas de sistemas ricos em CO<sub>2</sub> considerando todo o espectro de condições de pressão, temperatura e composição (Lasala, 2016).

As principais equações de estado (EoS) utilizadas para prever as propriedades termofísicas variam das mais simples como as equações de estados cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR78), até modelos mais complexos tais como Span e Wagner, GERG-2008 e EoS-CG. No entanto, como o CO<sub>2</sub> na presença de impurezas é classificado como misturas, se fazem necessários parâmetros de interações binárias para melhor descrever o comportamento PVT (Pressão-Volume-Temperatura) dos sistemas multicomponentes. E os parâmetros dessas equações podem ser calibrados através de dados experimentais para melhorar a precisão nos cálculos, uma vez que o comportamento não ideal da mistura próximo da região crítica se torna um desafio (Al-Siyabi, 2013). À vista disso, neste trabalho, três equações de estado foram usadas para investigar o impacto da impureza de CO na densidade e no comportamento de fases de uma mistura rica em CO<sub>2</sub> em condições semelhantes àquelas dos processos de CCS.

Nesse contexto, dados experimentais de densidades foram coletados na literatura a partir de uma revisão bibliográfica a fins de comparação com os valores de densidade simulados por três das equações de estado citadas anteriormente: PR78A, GERG-2008 e EoS-CG. Os valores de densidades coletados referiram-se a composições de CO de 5,03, 10,11, 25,25 e 50,18 % mol, a pressões entre 1,90 e 48,65 MPa e temperaturas de 283,15, 293,15, 303,15, 313,15, 333,15, 353,15 e 373,15 K. Essas pressões e temperaturas foram consideradas no processo de simulação através do software Multiflash, para que se tornasse possível investigar o impacto da impureza de CO na mistura considerando a densidade do componente puro. Por sua vez, a simulação do CO<sub>2</sub> puro considerou o modelo de Span e Wagner e foi usado como referência para avaliar o impacto da presença da impureza.

Já para a análise dos resultados, três fatores foram considerados para prever a melhor descrição do comportamento de fases e da densidade para a mistura rica em CO<sub>2</sub> com a presença da impureza CO. Os valores de Erro Quadrático Médio (RMSE), Erro Percentual Absoluto Médio (MAPE) e de Erro Relativo Médio (ARE) foram obtidos a partir da comparação entre os dados experimentais publicados por Souza (2019) e os resultados simulados por cada Equação de Estado (PR78, GERG-2008 e EOS-CG), como mostra a Figura 1.

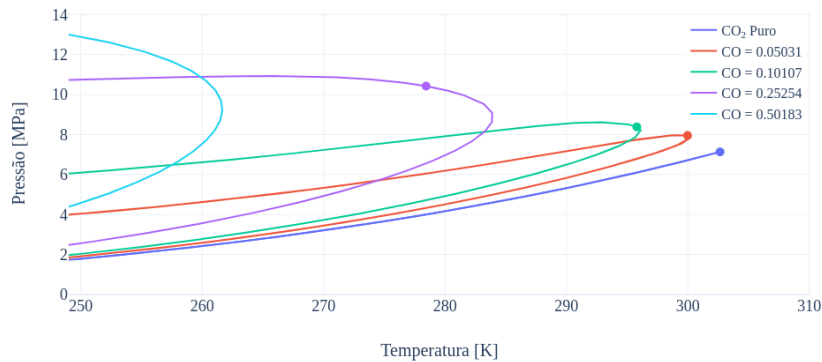


**Figura 1.** Análise ARE para PR78, GERG-2008 e EOS-CG de acordo com as simulações realizadas

A EoS PR78 demonstrou se adequar à medida que as concentrações de impurezas aumentam, com RMSE de aproximadamente 200 kg/m<sup>3</sup>, MAPE inferior a 2% e apenas três pontos de ARE superior a 10%. Por outro lado, a GERG-2008 apresentou valores elevados de desvios, com MAE menor que 3,5% e RMSE de 580 kg/m<sup>3</sup>. Isso explica-se pela presença de erros proeminentes da concentração molar de 25,25% e a quantidade reduzida de dados experimentais para misturas binárias com o componente CO durante o desenvolvimento do modelo. Por fim, o melhor ajuste para o sistema foi alcançado pela EOS-CG, com MAPE de 0,3% e RMSE próximo a 4,5 kg/m<sup>3</sup>, conforme esperado, uma vez que este modelo foi desenvolvido com um número maior de pontos experimentais para CO. Além disso, o modelo é voltado para a predição das propriedades termodinâmicas dos componentes de misturas ricas em CO<sub>2</sub> considerando impurezas presentes em gases úmidos e de combustão.

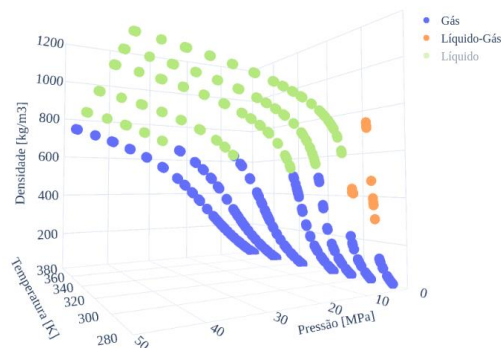
O impacto da presença de CO em misturas ricas em CO<sub>2</sub> foi também avaliado quanto as diferentes concentrações de CO nas condições de equilíbrio líquido-vapor na constituição do envelope de fases. Como exposto na Figura 2, quanto maior a concentração de CO, maior a região bifásica e maior sua pressão no ponto crítico. Por consequência, essa mudança do ponto

crítico pode provocar mudanças significativas em propriedades de transporte, termodinâmicas e no comportamento de fases. Isso evidencia-se na Figura 3, devido a mudança expressiva e brusca dos valores de densidade em condições próximas aos pontos de pressão e temperatura críticas.



**Figura 2.** Envelope de Fases para  $CO_2$  puro e diferentes concentrações de  $CO$  no sistema  $CO_2/CO$  usando o modelo EoS-CG

Além disso, o impacto na densidade é esclarecido na Figura 3, pois o aumento da concentração de  $CO$  causa a redução dos valores de densidade. Por sua vez, os valores de densidade reduzidos aumentam a velocidade de fluxo e o volume do fluido, resultando em queda de pressão nos dutos e diminuição da capacidade de armazenamento de  $CO_2$  em formações geológicas.



**Figura 3.** Comportamento da densidade em função da pressão e da temperatura para concentrações de  $CO$  de 10,11% no sistema  $CO_2/CO$  usando o modelo EoS-CG

Portanto, esse trabalho avaliou o potencial de três equações de estado (PR78, GERG-2008 e EOS-CG) quanto a predição do comportamento de fases e da densidade de uma mistura rica em  $CO_2$  considerando o  $CO$  como impureza. Dessa forma, os melhores resultados foram apresentados pela EoS-CG, uma vez que seu desenvolvimento conta com um número maior de pontos experimentais para  $CO$ . Por sua vez, a PR78 superou a GERG-2008 em um âmbito geral. Além disso, evidenciou-se a formação de uma região bifásica no envelope de fases devido ao aumento das concentrações de  $CO$ . Por fim, é possível verificar o aumento do ponto crítico, que

implica em altas pressões e aumento dos custos operacionais. Esse aumento comprova a importância em considerar a presença de impurezas em processos de CCS, uma vez que se torna necessário o redimensionamento das tubulações e bombas e o planejamento do volume que se deseja armazenar nessas operações.

**Palavras-chave:** CO<sub>2</sub>. Impurezas. Comportamento de Fases. Densidade. Equações de Estado.