

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS - EPQB



DÁRLEY CARRIJO DE MELO

PROCESSAMENTO OFFSHORE DE GÁS NATURAL RICO EM CO2 NO PRÉ-SAL:

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA E AMBIENTAL

Rio de Janeiro 2019

DÁRLEY CARRIJO DE MELO

PROCESSAMENTO OFFSHORE DE GÁS NATURAL RICO EM CO2 NO PRÉ-SAL:

AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA E AMBIENTAL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientadores:

José Luiz de Medeiros Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo Wilson Mantovani Grava

> Rio de Janeiro, RJ 2019

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

Melo, Darley Carrijo de

M528p Processamento Offshore de Gás Natural Rico em
CO2 no Pré-Sal: Avaliação técnico-econômica e
ambiental / Darley Carrijo de Melo. -- Rio de
Janeiro, 2019.
205 f.

Orientador: Jose Luiz de Medeiros. Coorientador: Wilson Mantovani Grava. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

1. Tratamento de Gás Natural. 2. Produção de Óleo e Gás offshore. 3. Análise Técnico-Econômica. 4. Análise Ambiental. 5. Tecnologia Supersônica. I. de Medeiros, Jose Luiz, orient. II. Grava, Wilson Mantovani, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

DÁRLEY CARRIJO DE MELO

PROCESSAMENTO OFFSHORE DE GÁS NATURAL RICO EM CO2 NO PRÉ-SAL: Avaliação técnico-econômica e ambiental

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovada em, por:
José Luiz de Medeiros, D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro (Orientador – Presidente da Banca)
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D, Universidade Federal do Rio de Janeiro (Orientadora)
Wilson Mantovani Grava, D.Sc, PETROBRAS (Orientador)
Cristiano Piacsek Borges, D. Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro
Diana Cristina Silva de Azevedo, D. Sc., Universidade Federal do Ceará
Dilson Cardoso, Ph. D., Universidade Federal de São Carlos
Giovani Cavalcanti Nunes, Ph. D., Universidade Estadual do Rio de Janeiro

AGRADECIMENTOS
Ao Senhor Deus, Princípio e Fim de todas a coisas, por toda a sabedoria, fortaleza, inspiração e dons concedidos para realizar esse trabalho.
À Minha Família, Val, João Paulo e Miguel Luís, por serem meu porto seguro em todos os momentos.
Aos Amigos, do trabalho e outros ambientes, pela ajuda e torcida constante. Especialmente, Lara, Alexandre, George, Marcus Aurélio, pela ajuda na obtenção de dados para análise dos cenários.
Aos Professores José Luiz e Ofélia e ao grande amigo, Wilson Grava, pelas orientações, valiosas discussões e incentivo.

RESUMO

MELO, Dárley Carrijo de. **Processamento offshore de Gás Natural Rico em CO**2 **no Pré-Sal: Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental.** Orientadores José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Wilson Mantovani Grava. Rio de Janeiro, 2019. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Investigaram-se conceitos de processamento offshore de óleo e gás para exportação ou produção de potência baseados em diferentes tecnologias. Foram comparados aspectos econômicos, as produções de óleo e gás tratado, a demanda de potência de compressão para exportação/reinjeção de gás e CO2, e ainda a taxa de emissão de CO₂ gerado para suprir potência à planta de gás. Para avaliar a viabilidade técnicoeconômica dos novos conceitos considerou-se um cenário hipotético com alta produção de gás de 50 MMNm³/d e produção de óleo de 100.000 bbl/d, esta última comum em unidades offshore, enquanto a produção de gás é desafiadora. Trata-se do conceito Hub, no qual várias plataformas offshore enviam gás bruto para uma unidade central de processamento de gás que também produz os seus próprios óleo e gás. Nestas altas capacidades, as tecnologias tradicionais de processamento têm altas demandas de investimento, área e potência, resultando menores ganhos no desenvolvimento do campo. As simulações em HYSYS e os cálculos econômicos mostram que apesar de sua maior complexidade por integração de calor e uso de refrigeração, o conceito inovador SS+SS, que utiliza separadores supersônicos, requer investimento menor comparativamente ao conceito tradicional MS+JT+MP com peneiras moleculares, Joule-Thompson e permeação em membranas. Isto resulta dos grandes vasos de desidratação em peneiras e da alta demanda energética para compressão do permeado das membranas rico em CO2 obtido a 8 bar, enquanto em SS+SS a corrente rica em CO2 é obtida a 36 bar. Além disso, SS+SS é mais eficiente para remover hidrocarbonetos pesados do gás natural, acarretando maior produção de óleo com impacto significante no desempenho financeiro do projeto. Portanto, o melhor conceito de processamento para o cenário é SS+SS, que compreende a desidratação concomitante com a remoção de hidrocarbonetos pesados via Unidade 1 de separadores supersônicos, seguida de remoção de CO2 para produção de gás combustível via Unidade 2 de separadores supersônicos, além de compressão/bombeamento para EOR, com valor presente líquido de 4040 a 11916 MMUSD após 21 anos de operação, conforme diversos cenários futuros de preços de óleo e gás.

Palavras-chave: Processamento de Gás, Produção Offshore, Tecnologia Supersônica, Peneiras Moleculares, Joule-Thompson, Permeação em Membranas

ABSTRACT

MELO, Dárley Carrijo de. Offshore Processing of CO₂ Rich Natural Gas in Pre-Salt: Technical, Economic and Environmental Evaluation. Advisors José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo and Wilson Mantovani Grava. Rio de Janeiro, 2019. Thesis (Doctor in Science) - Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro.

This work investigated concepts of offshore processing of oil and gas for exportation or power generation, based on different technologies. Economic aspects were compared, as well as, the production rates of oil and treated gas, the power consumption for gas and CO₂ exportation/reinjection, and also CO₂ emissions for power production to the gas plant. To evaluate the technical-economic viability of the new concepts, it was considered a hypothetical production scenario with high gas production of 50 MMNm³/d and oil production of 100,000 bbl/d, the latter quite common in offshore rigs, while the former is challenging. This is the concept known as *Hub*, in which several offshore rigs send raw gas to a central gas processing unit, which also handles its own gas and oil productions. At such high capacities, traditional technologies have high demands of investment, area and power, resulting inferior gains in the field development. The HYSYS simulations and economic calculations show that despite increased complexity in terms of heat integration and refrigeration utilization, the inovating **SS+SS** concept, prescribing supersonic separators, has lower investment when compared to the traditional MS+JT+MP concept prescribing molecular sieves, Joule-Thompson and membrane permeation. This is consequence of the large molecular-sieve dehydration vessels and higher energy demands to compress the CO₂-rich permeate obtained at 8 bar, while **SS+SS** obtains the CO2-rich effluent at 36 bar. In addition, **SS+SS** is more efficient at removing heavy hydrocarbons from natural gas, which leads to higher oil production with a significant impact on the project revenues. Therefore, the best processing concept to the scenario studied is SS+SS, which comprises dehydration concomitant with the removal of heavy hydrocarbons via Unit 1 of supersonic separators, followed by CO₂ removal for fuel gas production via Unit 2 of supersonic separators, and compression/pumping unit for EOR, whose net present value ranges from 4040 to 11916 MMUSD for 21 years of operation, according to several future scenarios of oil and gas prices.

Keywords: Gas Processing, Offshore Production, Supersonic Technology, Molecular Sieves, Joule-Thompson, Membrane Permeation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de Energia atual e projeções para 2040. (a) Matriz energética atual; (b) Cenário de transição 1 - Mudanças Moderadas; (c) Cenário de transição 2 - Preços de carbono subindo mais rápidamente que no Cenário de transição 1; (d) Cenário de transição 3 - Desenvolvimento Sustentável limitando o aumento da temperatura global abaixo de 2°C. (Adaptado de BP 2018)
Figura 2. Área do Pré-Sal na costa sudeste do Brasil (Adaptado de ANP 2017) 11
Figura 3. Reservas nacionais de petróleo e <i>shale-oil</i> nas Américas (Adaptado de EIA 2014)
Figura 4. Três fases de recuperação de óleo: (a) recuperação primária; (b) recuperação secundária; e (c) recuperação avançada (Adaptado de Mazyan <i>et al</i> 2016)
Figura 5. Unidade FPSO de produção no Pré-Sal (Fonte: Banco de imagens PETROBRAS)
Figura 6. Evolução da produção de petróleo do Pré-Sal, comparativamente à produção de Pós-Sal e produção total no Brasil (Adpatado de ANP 2019)
Figura 7. Mudanças na demanda de energia, de acordo com a fonte de suprimento (adaptado de Feygin, 2017)
Figura 8. Preços de gás natural no mundo de 1999 a 2018 (em \$/MMBtu) (adaptado de Feygin, 2017)
Figura 9. Maiores comercializações de gás natural em 2018 (adaptado de <i>BP Statisical Review of World Energy</i> 2018) .22
Figura 11. Mercado de GNL na Ásia (Bcf/d: Bilhões pés cúbicos por dia) (Adptado de EIA 2017)
Figura 12. Reservatórios Convencionais e não-convencionais de gás natural (Adaptado de Duncan, 2009) .25
Figura 13. Dois conceitos de processo para plantas de processamento de gás natural. (a) Planta de especificação de gás para venda. (b) Planta de produção de LGN. (Adaptado de Mokhatab <i>et al.</i> 2015)
Figura 14. Esquema de processo para gás pobre com objetivo de especificar ponto de orvalho de gás para venda (Adaptado de Mokhatab <i>et al.</i> 2015) 34
Figura 15. Esquema de processo para gás rico objetivando maximizar a recuperação dos líquidos de gás natural (Adaptado de Mokhatab <i>et al.</i> 2015) 35
Figura 16. <i>Slug-Catcher</i> do tipo Vaso (Adaptado de Mokhatab <i>et al.</i> 2015)
Figura 17. Slug-Catcher do tipo flauta (Adaptado de Mokhatab et al. 2015) 36

Figura 18. Fluxograma de processo para remoção de gases ácidos de gás natural por absorção em soluções aquosas de aminas (Adaptado de Mokhatab <i>et al.</i> 2015) 40
Figura 19. Processo de absorção física com solvente Flúor (Adaptado de Mokhatab <i>et al.</i> 2015)
Figura 20. Processo típico de desidratação de Gás Natural com TEG 47
Figura 21. Fluxograma do processo de desidratação DRIZO. BTEX: Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos; CW: água de resfriamento 49
Figura 22 – Unidade típica de desidratação de gás por adsorção em peneiras moleculares
Figura 23. Capacidade de adsorção de diferentes sólidos adsorventes em função da umidade relativa no gás a ser tratado (Adaptado de Campbel 2004) 54
Figura 24. Processo típico de absorção refrigerada (Refrig: refrigerante; CW: água de resfriamento) (Adaptado de Campbel 2004) 56
Figura 25. Processo típico de especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos usando válvula Joule-Thompson (Adaptado de Campbel 2004) 57
Figura 26. Esquema de processo de especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos utilizando refrigeração com circuito de propano (Adaptado de Campbel 2004)
Figura 27. Circuito de propano para refrigeração (Adaptado de Campbel 2004) 60
Figura 29. Fluxograma típico de unidades de recuperação de LGN com turboexpansor (Adaptado de Campbel 2004)
Figura 30. Processo de Recuperação de LGN com duas colunas e Refluxos, utilizando turboexpansão (Mak, 2005) (Adaptado de Campbel 2004) 64
Figura 31. Representação de processo de remoção de CO ₂ de gás natural via permeação em membranas 65
Figura 32. Fotos da membrana zeolítica DDR em escala de laboratório (a) e em escala industrial (b) (Adaptado de Okazaki et al 2019)
Figura 33. A) seção transversal do separador supersônico. B) processo com separador supersônico para tratar gás natural (Melo & Shiguematsu, 2010) 72
Figura 34. Geometria do separador supersônico (Adaptado de Melo <i>et al</i> 2019) 73
Figura 35. Esquema integrado de destilação criogênica e separador supersônico para remoção de CO ₂ de gás natural (Adaptado de Imaev <i>et al</i> 2014) 76
Figura 36. Comparação de tamanhos entre unidades de tratamento de gás para desidratação e especificação de ponto de orvalho: tecnologias tradicionais e tecnologia SS (Melo & Shiguematsu 2010)
Figura 38. Valores para o preço de venda de gás natural de acordo com cenários de transição da matriz energética 92

127

128

Figura 39. Módulo de compressor básico: seção de compressão, trocador de calor (intercooler) e vaso separador de líquidos (knock-out)
Figura 40. PFD A – Chegada da produção e Separação Óleo/Água/Gás 95
Figura 41. PFD B – Expansão principal do GN via JT
Figura 42. PFD C – WDPA e HCDPA de GN via peneiras moleculares (MS) + expansão JT
Figura 44. PFD E – Separação de CO2 por permeação em membranas (PM) 99
Figura 45. PFD F – WDPA+HCDPA de GN via Separação Supersônica (SS) + separador frio (LTX)
Figura 46. PFD G – Produção de gás combustível (FG) via tecnologia supersônica (SS)
Figura 47. PFD H – Compressão e Bombeamento para EOR 103
Figura 48. Conceito Convencional <i>MS+JT+MP</i> para o processamento de fluido supercrítico ultra-rico em CO ₂ : peneiras moleculares (<i>MS</i>) para <i>WDPA</i> , expansão JT para <i>HCDPA</i> , e permeação em membranas (<i>MP</i>) para remoção de CO ₂ 105
Figura 49. Processamento SS+SS de fluido supercrítico ultra-rico em CO ₂ : Unidade 1 SS para <i>WDPA</i> concomitante com <i>HCDPA</i> , e Unidade 2 SS para remoção de CO ₂
Figura 50. Unidade 1 SS da alternativa <i>SS+SS</i> . (a) T (k) e c (m/s) em função da posição axial no SS (m); (b) Condensado (%mol) em função da posição (m); (c) Caminho percorrido no SS no plano TxS com o envelope <i>VLE</i> da alimentação, o <i>locus</i> WDP (ponto de orvalho de água) da alimentação e envelope <i>VLE</i> do gás pobre obtido como produto; (d) figura (c) aumentada; (e) Caminho percorrido no SS no plano PxT com o envelope <i>VLE</i> da alimentação, curva <i>WDP</i> da alimentação e envelope <i>VLE</i> do gás pobre obtido como produto
Figura 51. Unidade 2 SS da alternativa SS+SS: (a) MaBS, fração vapor e fração molar de CO2 do produto "descarbonato" em função de Machoque; (b) Condensado (% mol.) em função da posição axial x (m); (c) Caminho percorrido no SS no plano PxT com envelope SVLE da alimentação, fronteira do freeze-out de CO2 e envelope SVLE do gás "descarbonatado"
Figura 52. Conceito SS+SS <i>versus</i> MS+JT+MP: (a) Produção de óleo; (b) Teor de água (ppm) no fluido para <i>EOR</i> ; (c) Consumo de potência; (d) Emissões de CO ₂ ; (e) FCI; (f) CH ₄ capturado no fluido de <i>EOR</i> (Adaptado de Melo <i>et al 2019</i>)
Figura 53. VPL (MMUSD) versus ano para os diferentes conceitos de processamento nos cenários futuros de transição da matriz energética 123
Figura 54 Demanda energética dos componentes do processamento MS+.IT+MP

para dois objetivos: reinjeção total de gás e exportação de gás

CO2) e reinjeção

Figura 55. Emissões de CO2 na produção de potência para suprir a demanda do processo MS+JT+MP nos dois objetivos: produção de gás para exportação (3%mol

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição geral de gás natural úmido e seco_(adaptado de Speight, 2007)				
Tabela 2. Especificações típicas de gás em gasoduto 31				
Tabela 3. Especificações de LGN grau-Y (Mokhatab <i>et al.</i> 2015) 32				
Tabela 4. Desempenho dos diferentes processos de regeneração de Glicol 50				
Tabela 5. Dados dimensionais da membrana cerâmica 69				
Tabela 6. Resultados do processo combinado destilação criogênica + SS 77				
Tabela 7. Composição do óleo resultante no processo MS+JT+MP 104				
Tabela 8. Correntes principais do conceito de processamento <i>MS+JT+MP</i> para GN ultra-rico em CO ₂				
Tabela 9. Composição do óleo resultante no processamento MS+JT+MP 109				
Tabela 10. Correntes principais do conceito de processamento SS+SS para $$ GN ultrarico em $$ CO $_2$				
Tabela 11. Dimensionamento SS (Unidades 1 e 2) e resultados obtidos com SS UOE 114				
Tabela 12. Vazões das principais correntes nos processos (MMSm³/d) 119				
Tabela 13. Resultados econômicos dos conceitos de processamento de GN rico em CO ₂ versus cenários de transição de matriz energética 123				
Tabela 14. Dados das correntes relacionadas ao processo de Separação por Membranas (Caso exportação) 126				
Tabela 15. Consumo de potência nos vários elementos de MS+JT+MP para os objetivos reinjeção de gás e exportação de gás				

LISTA DE SIGLAS E NOMENCLATURA

 A_{MP} : Membrane Permeation Area (m^2) – Área de permeação de

membranas

AR : Água de resfriamento

AM : Água quente a temperaturas moderadas

AQ : Água quente a temperaturas mais altas

AP : Água quente pressurizada

AP : Annual Profit (Lucro anual)

 $c(T,P,\underline{Z})$: Velocidade do som de fluido multifásico a (T, P, \underline{Z}) (m/s)

: Bare module equipment cost (Custo de módulo Básico)

C⁰BM : Custo de módulo básico em uma condição de referência

CEPCI: Custo de Planta de Engenharia Química

COM : Cost of manufacturing (custo de fabricação)

Col : *Cost of Labor* (Custo do trabalho)

C_{RM} : *Cost of Raw material* (Custo de matéria-prima)

 C_{UT} : Cost of Utilities (Custo de utilidades)

C_{WT} : *Cost of waste treatment* (Custo de tratamento de resíduos)

D : Diâmetro interno (m)

 D_{l} , D_{T} , D_{O} : Diâmetros internos SS na entrada, garganta e saída (m)

DEPR : Depreciação anual

 \overline{E} : Energia molar total de fluido multifásico(J/mol)

EJT : Expansão Joule-Thompson

EOR : Enhanced Oil Recovery (Recuperação Avançada de Petróleo)

EEG : Electric Energy Generation (Geração de energia elétrica)

 $f_{CO}^{S}(T,P)$: Fugacidade de puro solido CO_2 (bar)

F : Vazão molar de fluido multifásico (mol/s)

FCI : Fixed Capital Cost (Custo de Capital Fixo)

FBM : Fator de especificidade de equipamento para cálculo do custo do

módulo bruto

GAP : Gross annual profit (Lucro anual bruto)

GC : Gás combustível

GD : Gás desidratado

GN : Gás Natural

G/L : Gás/Líquido

GNL : Gás Natural Liquefeito

GT : Gas Turbines (Turbinas a Gás)

 \overline{H} : Entalpia molar de fluido multifásico (J/mol)

HCs : Hidrocarbonetos

HCDP : *Hydrocarbon Dew-Point* (ponto de orvalho de hidrocarbonetos)

HCDPA : Hydrocarbon Dew-Point Adjustment - ajuste do ponto de orvalho de

Hidrocarbonetos

i : Taxa de juros

: Income Tax Rate (Taxa de imposto de Renda)

JT : Joule-Thompson

 \overline{K} : Energia cinética molar de fluido multifásico (J/mol)

L : Vazão molar do permeado MP (mol/s)

 L, L_C, L_D : Comprimentos SS: total, sec. convergente e sec. divergente (m)

L^{LAVAL} : Comprimento de SS Laval nozzle (m)

L^{Shock}: Posição axial SS justo antes do choque normal (igual a L^{LAVAL}) (m)

LGN : Líquidos de Gás Natural

LTX : Low Temperature Extractor (Vaso de separação a frio)

Ma=v/c : Número de Mach

Ma^{Shock}: Ma justo antes do choque normal e antes da retirada de condensado

M_M : Massa molar de fluid multifásico (kg/mol)

MP-UOE : Extensão HYSYS de operação unitária para simular unidades

de permeação em membranas

MS+JT+MP: Molecular Sieves+Joule-Thompson+Membrane Permeation

nc : Número de componentes

 N_k : taxa de Permeação de espécie k (MMSm³/d)

Nm³ : Normal m³ (volume de gás ideal a 0°C e 101,325 kPa)

NPV : Net Present Value (Valor presente líquido)

P : Pressão absoluta (Pa em SS, bar em MP)

PFD : Process Flow Diagram (Fluxogramas de processo)

PM : Permeação em Membranas

PR-EOS : Peng-Robinson Equation of State

 P_{I}^{out} , P_{V}^{out} : Pressões absolutas nas saídas MP de permeado e retido (bar)

 P_{ν}^{in} : Pressão absoluta da carga de gás MP (bar)

 ΔP_{k}^{LN} : Diferença log-mean de pressões parciais de espécie k (bar) em MP

q : Vazão mássica de fluido multifásico (kg/s)

REC%CO₂: Percentagem de recuperação de CO₂ como condensado em SS

REV : Revenues (receitas com a venda dos produtos)

RFG : Unidade de Refrigeração para planta SS+SS

RGO : Razão Gás-Óleo (Sm³/Sm³)

 \overline{S} : Entropia molar de fluido multifásico (J/K.mol)

Sm³ : Standard m³ (volume de gás ideal a 15,6°C e 101,325 kPa)

SRK-EOS : Soave Redlich-Kwong Equation-of-State

SS : Separador supersônico

SS+SS : Conceito de processamento offshore com Unidade 1 de separadores

supersônicos para remoção de H2O/HCs e com Unidade 2 de

separadores supersônicos para remoção de CO2

SS-UOE : Extensão HYSYS de operação unitária para simular unidades SS

T : Temperatura absoluta (K)

TA: Torre Absorvedora

 T_L , T_V : Temperaturas absolutas de permeado e retido (K)

URCR : Unidade de Recuperação de Calor Residual

v : Velocidade axial de fluido multifásico (m/s)

 v_V , v_{L+W} : Velocidade axial de vapor e de L+W liquido (m/s)

V : MP vazão molar de retido (mol/s)

VPL : Valor presente líquido

x : SS axial position (m) – posição axial no SS

 X_k^{out} : Fração molar de espécie k no MP permeado

X : Vetor (nc x 1) de fr. molars de espécies em fase líquida

 Y_k^{in} , Y_k^{out} : Fração molar de espécie k na carga MP e no retido

Y : Vetor (nc x 1) de fr. molares de espécies em fase vapor

WDP : Water Dew-point (ponto de orvalho de água)

WDPA :Water Dew-point Adjustment (Ajuste de ponto de orvalho de água)
 Vetor (nc x 1) de fr. molares totais de espécies no fluido multifásico

Símbolos Gregos

α, β : Ângulos das seções convergente e divergente do SS (deg)

 $\delta_{P},\ \delta_{M},\ \delta_{D}$: Degrau de pressão (Pa), tolerância de Mach e espacial (m)

 Π_k : MP permeância de espécie k (MMsm³/d.m².bar)

η : Fração molar de phase-split

 $\eta^{\text{EXP}}\%, \eta^{\text{CMP}}\%$: Eficiências adiabáticas no SS de expansão e compressão (%)

 $\hat{\phi}_{k}$, ϕ_{k} : Coeficientes de fugacidade de espécies k

ρ : Densidade de fluido multifásico (kg/m³)

 $\mathcal{Z}_P \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{TT}$: Derivada de ρ com P a const. T, \underline{Z} para fluido multifásico (kg/Pa.m³)

 $\Xi_T \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{P,Z}$: Derivada de ρ com T a const. P, \underline{Z} para fluido multifásico (kg/K.m³)

Subscritos

i Justo após choque normal

ES : Justo antes do choque normal e após retirada de condensado

c, D : Seções convergente e divergente do SS

E : Entrada

ι, ο, τ : Entrada, saída e garganta do SS

i Índice de espécies

: Líquido orgânico no SS em L^{Shock} ou produto permeado de MP

L+W : Líquido HC com água

TP : Ponto triplo

: Fase vapor no SS em L^{Shock} ou produto retido MP

w : Líquido aquoso no SS em L^{Shock}

Sobrescritos

' : Propriedade de gás ideal

in, out : Entrada e saída LAVAL : Laval nozzle

Shock, choque : Justo antes do choque normal e antes da retirada de condensado

Throat : SS Throat (garganta)

V, L, S : Vapor, liquido, solido

SUMÁRIO LISTA DE FIGURAS vii					
	A DE TABELAS	X			
LISTA	DE SIGLAS E NOMENCLATURA	xii			
1. IN	ITRODUÇÃO	1			
1.1.	O Desafio da Produção e o Processamento de Gás Natural	1			
1.2.	,	2			
1.3.	Produções geradas nesta tese	5			
1.4.	Organização da Tese	7			
2. O	GÁS NATURAL: IMPORTÂNCIA, CLASSIFICAÇÃO E				
PI	ROCESSAMENTO	8			
2.1.	Gás Natural: sua importância para uma sociedade de baixo carbono	8			
	O Pré-Sal e a produção de Óleo e Gás Natural	10			
_	O mercado mundial de Gás Natural	17			
	Gás Natural: classificações	24			
2.4.1.	, , ,	25			
2.4.2.	, 0 , ,	28			
	Processamento de Gás Natural	30			
2.5.1.	'	35			
2.5.2.	3 -	38			
2.5.2.	, ,	38			
2.5.2.2		41			
2.5.2.3		43			
2.5.2.4	<u>-</u>	43			
2.5.3.	•	44			
2.5.3.	,	45			
2.5.3.2	,	50			
2.5.4.	Especificação de ponto de orvalho de Hidrocarbonetos/Recuperaç de LGNs	ão. 55			
2.5.4.	1. Absorção Refrigerada (com óleo)	55			
2.5.4.2		57			
2.5.4.3	3. Processos com Refrigeração a Propano	59			
2.5.4.4		61			
2.5.5.	Processos de Separação com Membranas	64			
2.5.6.	Separação Supersônica	70			
2.5.6.	 Introdução à Tecnologia de Separação Supersônica 	70			
2.5.6.2		74			
	ESCRIÇÃO DO CENÁRIO DE PRODUÇÃO, PREMISSAS DE				
	CESSO E ECONÔMICAS	81			
3.1.	Considerações gerais para os Fluxogramas	83			
3.2.	Transições de pacotes termodinâmicos nos PFDs	86			
3.3.	Ciclos térmicos para Utilidades	86			
3.4.	Considerações e Parâmetros Econômicos	87			

	DESCRIÇÕES DE SUB-FLUXOGRAMAS	93	
4.1.	, ,	94	
4.2.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	95	
	PFD C – Ajuste do ponto de orvalho de água (<i>WDPA</i>) e ponto de alho de hidrocarbonetos (<i>HCDPA</i>) do GN por <i>MS+JT</i>	96	
4.4. orva	PFD D – Ajuste do ponto de orvalho de água (<i>WDPA</i>) e ponto de alho de hidrocarbonetos (<i>HCDPA</i>) do GN por TEG + JT	97	
4.5. Mei	PFD E – Produção de gás combustível (GC) via Permeação em mbranas (PM)	98	
4.6. orva 4.7.	100		
Sup	PDF G – Produção de gás combustível (GC) via Tecnologia persônica (SS)	101	
4.8	Compressão e bombeamento para EOR	103	
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	104	
5.1.	Esquema 1: MS+JT+MP	104	
5.2.	Esquema 2: <i>TEG+JT+PM</i>	108	
5.3.	•	109	
5.4. Comparação técnica entre as alternativas de processo para o caso de reinjeção total do gás			
5.5. para	Comparação econômica entre as alternativas de processo a o caso de reinjeção total do gás	122	
5.6. rein	Comparação de processamento MS+JT+MP para dois objetivos: jeção total e exportação do gás	125	
6.	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	130	
6.1.		130	
6.2.		133	
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134	
APÊNDICE A 140			
APÊNDICE B		155	
APÊNDICE C			
APÊNDICE D			
EPÍLOGO			

1. INTRODUÇÃO

1.1. O Desafio da Produção e o Processamento de Gás Natural

O tratamento de gás na produção offshore de campos que o contém associado ao óleo apresenta desafios, principalmente quando estão envolvidas altas vazões e altos teores de contaminantes, como o dióxido de carbono (CO₂). Tradicionalmente, a indústria considera processos que estão bem consolidados na literatura e nas práticas de projeto de grandes construtoras de unidades de processamento. Podem ser citados como exemplo absorção em alcano-glicóis ou adsorção em sólidos adsorventes, tais como peneiras-moleculares, para a desidratação, absorção em etanolaminas para a remoção de gases ácidos (CO₂ e H₂S), expansão em válvula Joule-Thompson ou a utilização de ciclos refrigerantes para a retirada de hidrocarbonetos pesados e consequente especificação do ponto de orvalho de hidrocarbonetos do gás.

Esses processos são necessários para que ao gás possa ser dado o destino adequado, seja seu escoamento para terra, para ser usado na matriz energética do país, seja reinjetando-o no reservatório, para aumento do fator de recuperação de óleo. Em última análise, o tratamento do gás torna possível a produção de óleo, o produto atualmente mais rentável, sem causar danos ao meio ambiente, como acontece durante sua queima na produção. Pode-se dizer que o desenvolvimento da produção dos primeiros campos marítimos do Brasil no final da década de 70 e na década 80 foi realizado queimando, inadvertidamente, senão todo, grande parte do gás produzido. Evitava-se assim maiores esforços para tratar o gás, às custas do desperdício energético e danos ao meio ambiente.

O processamento das correntes de produção de reservas gigantes de hidrocarbonetos presentes no litoral do sudeste brasileiro, em uma área com grande potencial que ficou conhecida como Pré-Sal, requer estudos de conceitos inovadores. Devido à alta razão gás-óleo (RGO) e alta ocorrência de CO₂, tornou-se necessário investigar processos alternativos aos tradicionalmente usados, para que se pudesse diminuir a necessidade de área, tamanho dos equipamentos e demandas energéticas do processo. Nesse sentido o uso de membranas para a separação de CO₂ surgiu

como uma solução tecnológica de boa relação custo/benefício frente à utilização das etanolaminas. E ainda mais recente, o uso de tecnologia supersônica para a desidratação e remoção de hidrocarbonetos pesados do gás natural tem sido aplicado, ainda que de forma limitada, em algumas plantas terrestres (África, Rússia) ou marítimas (Malásia). Mais inovador ainda, é a utilização da tecnologia supersônica para a separação de CO₂ do gás, pois envolve a obtenção de temperaturas baixas na alimentação, o que ainda não é usual em plantas de processamento marítimas. Entretanto, um grande projeto de obtenção de gás natural liquefeito (obtido a -160 °C) em unidade de produção flutuante, após longo período de construção, teve sua operação iniciada no mar da Austrália (Click Petróleo 2019). O fato é que a tecnologia supersônica apresenta como característica a capacidade de apresentar um processo bastante compacto, caractetística essa de grande importância para a indústria de produção de óleo e gás offshore.

1.2. Objetivos

As motivações para esse trabalho são os futuros desenvolvimentos da produção de hidrocarbonetos, óleo e gás natural rico em CO₂, localizados em águas ultraprofundas da costa Sudeste do Brasil. Essas acumulações são expressivas, apresentam um óleo de boa qualidade, mas trouxeram também uma série de desafios. Localizam-se abaixo de uma espessa camada de sal, sendo, portanto, denominadas de Reservatórios do Pré-Sal e apresentam características peculiares de produção. Nesse último aspecto destacam-se um alto e variável teor de CO₂ nos fluidos produzidos e uma alta razão gás-óleo (RGO) dessas acumulações (valores de 200 a 400 Sm³/Sm³), quando comparada à RGO de campos do Pós-Sal, característicos do início da produção *offshore* no Brasil, na Bacia de Campos, costa norte do Rio de Janeiro e sul do Espírito Santo.

Para atender ao compromisso que a PETROBRAS e seus parceiros assumiram de não ventilar para a atmosfera o CO₂ encontrado nos reservatórios do Pré-Sal e reduzir as queimas de gás em *Flare*, existe a necessidade de procurar e otimizar soluções conceituais para o tratamento do gás natural produzido. Cada projeto deverá ter como meta realizar a remoção dos contaminantes H₂O, H₂S e principalmente, CO₂, dando às correntes obtidas o destino adequado. No caso do CO₂, injeção em reservatório

para Recuperação Avançada de Petróleo — *Enhanced Oil Recovery*, ou simplesmente, *EOR*. Para o gás natural especificado em teores de contaminantes, escoamento para terra para posterior comercialização. Antes que o gás seja colocado na malha de gasodutos em terra para distribuição aos consumidores (residenciais e industriais), pode ser necessária uma última etapa de processamento para que atenda a todas especificações de venda, conforme dita a resolução ANP n°. 16 de 2008. O Gás Natural pode ainda ser injetado no reservatório, para atender a demandas da engenharia de reservatório ou quando não é possível envia-lo para terra, por indisponibilidade do gasoduto.

Se as aplicações de processos de tratamento de gás já são desafiadoras nas unidades de produção atualmente em operação, que apresentam capacidade ao tratamento de gás de 4, 5, 6 ou 7 milhões Nm³/d, quanto mais desafiador será o conceito a ser discutido no presente trabalho: uma unidade flutuante capaz de processar 50 milhões Nm³/d de gás natural, produzindo 100 mil bbl/d de óleo, nominalmente. Esse cenário constitui-se o que pode ser chamado de *Hub* de tratamento de gás, onde sua megaestrutura de processo será alimentada por outras unidades menores de produção, que para simplificar o seu processo, apenas separam o gás do óleo obtido em suas unidades e enviam um gás bruto, contendo contaminantes e pequena fração de condensados, para o *Hub* de tratamento de gás. Outro cenário possível para essas vazões de tratamento de gás e óleo é a produção de um campo de elevadíssima RGO, ou seja, valores de razão gás-óleo em torno de 3000 Sm³/Sm³. Existem alguns campos no Pré-Sal com essa RGO, sendo que o teor de CO₂ pode chegar a cerca de 80% na fase gasosa.

Para enfrentar os desafios para remoção de contaminantes e dos altos teores de CO₂, de grandes vazões de gás natural do Pré-Sal, atendendo às restrições de desempenho econômico, limitações de espaço em plataformas oceânicas e de consumo de energia, diversas alternativas tecnológicas estão disponíveis. Podem ser considerados desde processos clássicos como Absorção em Colunas com Solventes de Etanolaminas em Água (de Medeiros *et al.*, 2013a) para remoção de gases ácidos, Absorção em glicóis ou adsorção em peneiras moleculares, para a desidratação, expansão em válvula JT ou refrigeração com circuito refrigerante, para especificação

de ponto de orvalho de hidrocarbonetos, passando pelo uso de baterias de Permeação em Membranas - PM (Araújo et al., 2017a; Araújo et al., 2017b), até chegar às novas operações de separação para processamento de gás natural que se encontram ainda em fase de desenvolvimento, como contactoras gás-líquido de membranas para captura de CO₂ (de Medeiros et al., 2013b) e separadores supersônicos (SS) incluindo outras aplicações da velocidade do som multifásica e multi-reativa (de Medeiros et al., 2017). O uso do processo de permeação em Membranas para separar o CO₂ do gás produzido tem sido largamente empregado nas unidades em operação no Pré-Sal. Entretanto, problemas como a perda gradual de eficiência da membrana bem como a obtenção de uma corrente gasosa de permeado à baixa pressão (tipicamente em torno de 4 bar), necessitando de uma grande demanda energética para compressão da corrente (para atingir valores em torno de 500 bar), faz com que alternativas sejam pensadas. Tanto em termos de materiais das membranas, sendo a membrana cerâmica uma das promissoras alternativas, como a aplicação de novos processos, tais como os Separadores Supersônicos (SS). O que é claro é que há uma necessidade de otimizar o processo de separação de CO₂ nas unidades de produção marítimas.

O principal objetivo desse trabalho é formalizar, discutir, analisar e comparar técnica e economicamente, as melhores soluções para os processos de tratamento de gás natural produzido, rico em CO₂, bem como o escoamento das correntes de produtos, levando em conta as restrições de aplicação dessas soluções em unidades de produção flutuantes marítimas, para vazões de gás bruto rico em CO₂ nunca consideradas. Ao mesmo tempo, objetiva-se identificar as soluções que apresentam o melhor ganho/retorno financeiro para o projeto de futuros desenvolvimentos dos campos do Pré-Sal, abrindo perspectivas para a comercialização desse gás no mercado nacional e internacional.

No contexto mais amplo de tratamento de gás natural bruto rico em CO₂, diversas complicações adicionais são possíveis pelo cruzamento de condições como alta pressão, alta umidade e alto teor de CO₂. Essas condições podem acarretar riscos de comportamento de fase e de condensação de CO₂ nas operações de desidratação do gás natural em unidades de peneiras moleculares (MS, *Molecular Sieves*) acarretando aumento de custos nas operações MS em plataformas oceânicas, como

investigado em Santos et al. (2017). Além disso, pode ocorrer um ataque ácido ao material que constitui o adsorvente, tanto à fase ativa cristalina como o ligante, de forma que nem todos os adsorventes comerciais podem ser usados nos vasos de desidratação, mas somente aqueles identificados como sendo resistentes ao meio ácido. O alto teor de CO2 e altas pressões podem levar a perdas do solvente responsável por desidratar o gás em processos de absorção como aqueles que utilizam colunas contactoras gás-líquido e TEG como solvente. Por este motivo, uma importante alternativa à desidratação de grandes vazões de gás natural rico em CO2 com operações MS ou colunas de TEG, seria o uso de Separadores Supersônicos (SS) que permitem retirar água e hidrocarbonetos mais pesados do gás natural (Machado et al., 2012) dispensando os vasos de peneiras ou colunas de TEG, e executando o duplo benefício de enquadramento simultâneo de Ponto de Orvalho de Água (*WDPA: Water Dew-Point Adjustment*) e do Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos (HCDPA: Hydrocarbon Dew-Point Adjustment). Ambos requisitos a serem atingidos pelo processamento em larga escala de gás natural em plataformas offshore (Machado et al., 2012).

1.3. Produções geradas nesta tese

O Apêndice A traz a produção: Supersonic separator for cleaner offshore processing of supercritical fluid with ultra-high carbon dioxide content: Economic and environmental evaluation, publicado em revista internacional Qualis A Journal of Cleaner Production, 234 (2019), páginas 1385 a 1398, doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.304. Esse é o trabalho mais recente e o mais importante, pois traz em essência a formulação da pesquisa e a conclusão que serão apresentadas nessa tese. Embora alguns dados tenham sido gerados para a formulação final dessa tese e não tenham sido incluídos no artigo, dados esses que levam em consideração os diferentes cenários futuros de transição da matriz energética impactando os preços de venda de óleo e gás, a produção ainda traz a essência da comparação realizada nessa pesquisa, uma vez que dados foram gerados a partir de valores que representam aquele que seria o cenário intermediário. As conclusões, portanto, são as mesmas no artigo e nessa tese, embora aqui estejam mais detalhados.

O Apêndice B traz a produção: Carbon Capture and high-capacity supercritical fluid processing with supersonic separator: Natural gas with ultra high CO2 content, publicado em revista internacional Qualis A Journal of Natural Gas 66 Science and Engineering, (2019),páginas 265 а 283, doi: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.04.03. Esse é um artigo de grande importância produzido durante essa pesquisa. Trata basicamente da aplicação da tecnologia Supersônica para a especificação de ponto de orvalho de água (WDPA) e Hidrocarbonetos (HCDPA), seguida de separação de CO2 por SS ou por permeação em membranas, trazendo a discussão sobre algumas alternativas de esquema de processo envolvendo sempre a tecnologia SS para o serviço de desidratação do gás e especificação de ponto de orvalho de HCs. São considerados, por exemplo, realizar o reciclo ou não dos hidrocarbonetos separados na primeira unidade SS para o separador de entrada, o uso de turboexpansor para expansão de gás ao invés de processo Joule-Thompson e a própria separação de CO2 por SS ou membranas.

O Apêndice C traz a produção *Technological Alternatives for Ultra-high CO*₂ *Natural Gas Processing for Offshore Production of Giant Gas Associated Fields*, como trabalho apresentado e publicado nos Anais do Congresso Internacional *1*st *Latin American Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems – 1*st *LA SDEWES, 2018*. Nesse trabalho foram apresentados os primeiros estudos com o uso da tecnologia Supersônica aplicada ao cenário de tratamento offshore de gás natural contendo alto teor de CO₂, sendo então um trabalho prévio para a publicação dos dois artigos citados nos ANEXOS A e B.

Por fim o Apêndice D traz a produção Estudos dos Mercados de GNL, GLP, Propano e Butano Liquefeitos, visando aproveitamento comercial do gás natural do Pré-sal, publicado em revista Qualis B3 Petróleo&Gás, 369 (2017). Esse trabalho traz os primeiros estudos realizados nessa pesquisa de doutorado, tratando basicamente dos estudos de mercado dos principais derivados do gás natural (GNL, GLP, C3 e C4) visando o aproveitamento do gás do pré-Sal.

1.4. Organização da Tese

A tese que se apresenta está organizada da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre o processamento de gás natural e a utilização de processos para a remoção de contaminantes do gás. O capítulo 3 apresenta o cenário de trabalho, incluindo as premissas para o projeto conceitual, fluxogramas, utilidades disponíveis e premissas econômicas. Todos os aspectos de modelagem das tecnologias SS e o separador frio (LTX – Low Temperature Extractor) localizado logo à jusante do equipamento SS, bem como o cálculo da velocidade do som em meio multifásico não são discutidos no presente trabalho, mas podem ser encontrados em Arinelli et al. (2017) e Medeiros et al. (2017). O capítulo 4 apresenta os subfluxogramas especializados como suporte às principais alternativas processamento de GN a serem comparadas com as novas soluções de processo propostas neste trabalho, assunto discutido no capítulo 5, que contém resultados em forma de tabelas e gráficos, enquanto o capítulo 6 traz as principais conclusões obtidas nessa pesquisa. Seguem-se, então, as Referências Bibliográficas (capítulo 7) e os Apêndices, que trazem as produções geradas durante a execução dessa pesquisa, apresentadas na seção anterior.

2. O GÁS NATURAL: IMPORTÂNCIA, CLASSIFICAÇÃO E PROCESSAMENTO

2.1. Gás Natural: sua importância para uma sociedade de baixo carbono

O crescimento populacional e o aquecimento da economia são propulsores de uma demanda crescente por energia, e entre suas diversas formas, por óleo e gás natural. A importância do setor de energia para o desenvolvimento socioeconômico é inegável. Hoje no mundo não se pode imaginar um país desenvolvido que não tenha acesso adequado a fontes de energia. Além disso, é notável que a matriz energética de um país deverá ser diversificada e a mais limpa quanto possível, por razões estratégicas, ambientais e do ponto de vista de segurança no suprimento de energia (Campos *et al* 2017).

Nesse contexto, o gás natural é considerado uma fonte de energia muito importante entre os combustíveis fósseis. O gás produz cerca de metade das emissões de dióxido de carbono (CO₂) que o carvão produz quando queimado para gerar energia. O uso de gás do xisto nos EUA ajudou a reduzir as emissões de CO₂ do país para os níveis de 1990 (BP 2018). Além disso, o gás é o complemento ideal para as energias renováveis, sendo um *back-up* de baixo custo energético para as inconstâncias e a variabilidade que as gerações de energia por fontes eólica, solar e hidrelétrica podem apresentar.

O aumento mais rápido do consumo de recursos naturais motivado pela intensificação da economia pode ser identificado claramente, especialmente em países como Brasil, Rússia, Índia, China e África do Sul (BRICS), que representam cerca de 25% da massa terrestre do mundo e 40% da sua população (Wu et al., 2017). Desde a década de 1990, as economias dos países do bloco BRICS tornaram-se relevantes no cenário mundial. Esses países experimentaram um intenso crescimento de sua economia no momento em que o termo foi criado. Embora países como Brasil, Rússia e África do Sul tenham sofrido o efeito de preços mais baixos das commodities mundiais no final dos anos 2000, o grupo ainda tem grande relevância no futuro (Shahrokhi et al, 2017). Espera-se que China e Índia se tornem os principais fornecedores mundiais de bens

e serviços manufaturados, enquanto o Brasil e a Rússia se tornarão dominantes, da mesma forma, como fornecedores de recursos naturais, como o petróleo e o gás (Tong et al 2018).

O gás e as energias renováveis são apontados como alternativas eficazes aos combustíveis fósseis nos BRICS, já que a combustão de carvão e petróleo contribui com a maioria das emissões de CO₂ desses países (Dong et al 2017). Como pode ser visto na Figura 1, juntos, gás e energias renováveis podem ser responsáveis por suprir pelo menos 40% da demanda mundial de energia em 2040 (26% por gás, 14% por energias renováveis), no cenário de transição 1 que prevê mudanças moderadas em políticas, tecnologia e comportamento social (BP 2018). Nesse cenário, a crescente economia mundial requer mais energia, mas o consumo aumenta a uma menor taxa do que no passado. No Cenário de transição 2, o preço do carbono sobe mais rápido do que no Cenário de transição 1, com políticas que incentivam ganhos rápidos de eficiência energética e troca de combustível. Nesse cenário, a parcela de Gás e energias renováveis em 2040 representará 37% do consumo total de energia, mas a participação das energias renováveis será 11% superior à sua participação no Cenário de transição 1. Embora a participação do petróleo seja ligeiramente menor (25 % no cenário de transição 2 contra 27% no Cenário de trasição 1), o maior avanço das energias renováveis ocorre às custas da participação do carvão na matriz energética mundial (13% no cenário de transição 2 contra 28% na matriz energética atual). Por fim, há o Cenário de transição 3, que corresponde às emissões de carbono compatíveis ao cenário de desenvolvimento sustentável da Agência Internacional de Energia, que tem como objetivo limitar o aumento da temperatura global a 2 ° C. Nesse cenário, que representa mudanças intensas e mais rápidas, a participação das energias renováveis (33%) estará no máximo do consumo total de Energia, com participação do Petróleo (22%) em segundo lugar, próxima da participação do Gás (19%), que ocupará o terceiro lugar, sendo então seguido de Carvão (10%), Nuclear e Hidro com mesma participação (8% cada). De forma consoante, Gás (39%) e Renováveis (31%), podem suportar a maior parcela de geração de eletricidade nos EUA até 2050, seguido por carvão (17%) e nuclear (12%), segundo projeções da US Energy Information Administration (EIA 2019).

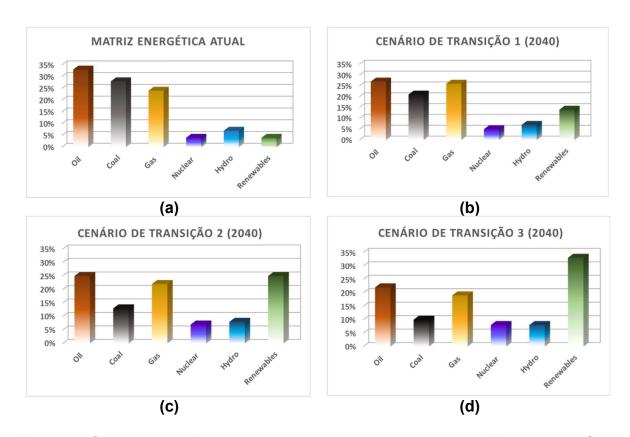


Figura 1. Consumo de Energia atual e projeções para 2040. (a) Matriz energética atual; (b) Cenário de transição 1 - Mudanças Moderadas; (c) Cenário de transição 2 - Preços de carbono subindo mais rápidamente que no Cenário de transição 1; (d) Cenário de transição 3 - Desenvolvimento Sustentável limitando o aumento da temperatura global abaixo de 2°C. (Adaptado de BP 2018).

2.2. O Pré-Sal e a produção de Óleo e Gás Natural

Nas Américas, alguns países como o Brasil, o Canadá, a Colômbia, os Estados Unidos e o Peru possuem setores energéticos robustos e em crescimento, com avanços em práticas tecnológicas e operacionais. Essas inovações permitem o desenvolvimento da produção, por exemplo, de petróleo *tight* e *shale gas* nos Estados Unidos, areias betuminosas no Canadá e reservatórios em alto-mar de hidrocarbonetos no Brasil (EIA 2014), com produção de petróleo e gás em campos localizados em uma área promissora conhecida como Pré-Sal. Essa prolífica área petrolífera está localizada na costa sudeste do Brasil, como mostra a Figura 2, com muitos reservatórios que hoje contêm grande parte das fontes de hidrocarbonetos do Brasil. As reservas comprovadas do país chegam a 12,6 bilhões de barris de óleo e 0,4 trilhão de metros cúbicos de gás (BP 2019).

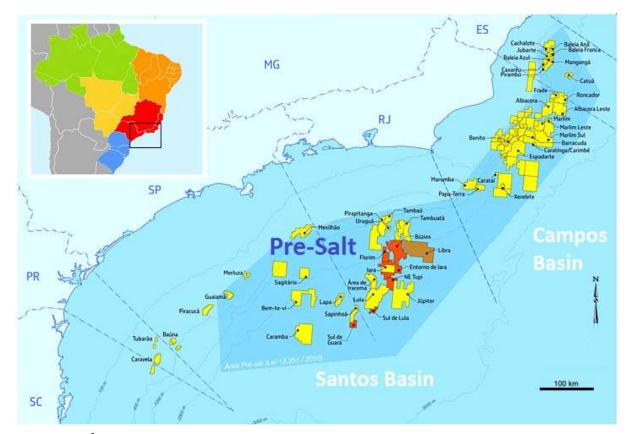


Figura 2. Área do Pré-Sal na costa sudeste do Brasil (Adaptado de ANP 2017).

As descobertas recentes do Pré-Sal estão entre as mais importantes feitas no mundo na última década. As estimativas para a quantidade total das reservas do Pré-sal variam. Alguns analistas colocam para a extensão total do Pré-sal reservas recuperáveis de óleo e gás em mais de 50 bilhões de barris de óleo equivalente, portanto, quase quatro vezes mais do que as reservas atuais. De Santa Catariana ao Espírito Santo, são cerca de 800 quilômetros pela costa brasileira (Figura 2). A distância média até o continente é de cerca de 300 quilômetros e as profundidades, de 5.000 m ou mais. De início, para se chegar aos reservatórios são ultrapassados 2.000 m de lâmina d'água, uma seção de 1.000 m de sedimentos e outra de 2.000 m de sal, mas pode ainda essa distância total somar 7.000 m ou mais. Entretanto, tamanho esforço para colocar essas reservas em produção tem sua recompensa. Espera-se um óleo leve de ótima qualidade, com 28° API e alto valor comercial.

Juntamente com a possibilidade de um crescimento vertiginoso nas reservas brasileiras, como mostra a Figura 3 (EIA, 2014), e em sua produção de petróleo e gás natural, essas descobertas trouxeram uma série de desafios para a PETROBRAS,

empresa de petróleo nacional que fez as descobertas (Cruz et al., 2017). A inexistência de padrões a serem seguidos foi um desafio extra, a começar pelo tipo de rocha encontrada nos reservatórios recém-descobertos: em vez de arenitos turbidíticos (característicos dos poços pós-sal e já bem conhecidos pela empresa), no pré-sal a rocha encontrada foi o calcário microbial, ou microbiolito, formação de caráter heterogêneo (PETROBRAS 2008). Por fim, o teor expressivo de CO₂ encontrado nessas reservas é também outro fator importante, em termos de desafio para a produção (Araújo et al., 2017a; Araújo et al. 2017b). A PETROBRAS e seus parceiros se comprometeram a fazer a produção do Pré-Sal sem a emissão para a atmosfera do CO₂ originário dos reservatórios. Isso traz um grande desafio para o conceito de processo a ser aplicado nas instalações de superfície.

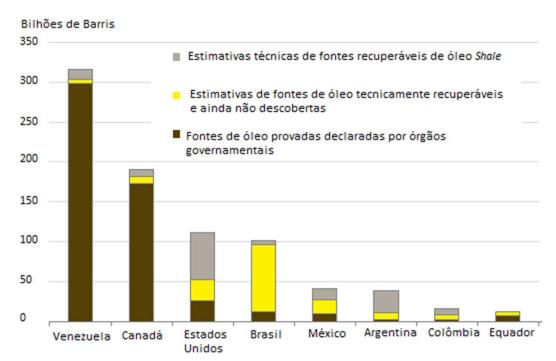


Figura 3. Reservas nacionais de petróleo e *shale-oil* nas Américas (Adaptado de EIA 2014).

Além de questões relacionadas à corrosão, demandando o uso de materiais especiais nas linhas de produção, é preciso separar CO₂ do gás natural na planta de processo e dar a este componente do gás um destino adequado do ponto de vista ambiental e comercial, respeitando-se os agravantes relativos às altas vazões de CO₂ que estão envolvidas. Neste contexto, há diversas possibilidades hoje consideradas viáveis, em termos de sequestro químico de CO₂, por meio de conversão química em plantas

flutuantes gigantes, de produção de líquidos de valor comercial, como Metanol (Wiesberg et al.; 2016) e DMC dimetil-carbonato (de Souza et al., 2014).

No contexto do Pré-Sal uma das soluções de destinação em larga escala de CO₂ que vem sendo adotada consiste na sua reinjeção em reservatório (Araújo et al. 2017b). Além de ser a melhor alternativa econômica para evitar a ventilação deste gás de efeito estufa para a atmosfera, esta ação contribui para *Early-EOR – Early Enhanced Oil Recovery*, ou Recuperação Avançada Antecipada de Petróleo – pois o CO₂ interage com o óleo, diminuindo sua viscosidade, fazendo essa fase fluir com maior facilidade e consequentemente, aumentando o fator de recuperação de óleo (Araújo et al., 2017a; Araújo et al. 2017b). Este é um método, portanto, que traz duplo benefício: dar um destino ambientalmente correto ao CO₂ e aumentar o ganho financeiro do projeto com maior produção de óleo e gás do reservatório.

Mazyan et al (2016) descrevem os ganhos com os diferentes métodos para o aumento dos fatores de recuperação, como mostrado na Figura 4. Em tempos mais antigos, na extração de óleo e gás, os métodos de extração, que se utilizavam dos chamados métodos de recuperação primários, apresentavam uma eficiência de recuperação na ordem de 10%. Ou seja, somente 10% do conteúdo era extraído, pela pressão natural do reservatório. Após o declínio da pressão natural do reservatório, bombas são utilizadas para posteriores extrações, mas ainda limitado à eficiência do fator de recuperação em 10%.

Os métodos de recuperação secundária envolvem a injeção de água em uma certa parte do reservatório (em poços injetores), de forma a forçar o fluxo de gás e óleo em direção à região de drenagem, os poços produtores. Os métodos de recuperação secundária aumentam a eficiência em mais 20%, ou seja, 20% do conteúdo do reservatório são extraídos com esse método, totalizando o fator de recuperação em 30% se for considerado que o método primário tenha sido aplicado em uma fase inicial de produção.

Mas é possível aumentar o fator de recuperação a até 60%, utilizando os denominados métodos de recuperação avançada. Para isso, são usados métodos

térmicos, através da injeção de vapor no poço, produtos químicos e injeção de gás. O vapor aquecido reduz a viscosidade do óleo no reservatório, aumentando a mobilidade da fase oleosa. A injeção de produtos químicos compreende a injeção de uma mistura densa de polímeros solúveis em água, que assim como no método secundário, aumentam o escoamento do óleo em direção aos poços produtores. A injeção de gás pode usar tanto gás miscível quanto gás imiscível. Os gases miscíveis dissolvem hidrocarbonetos diminuindo a viscosidade do meio, sendo o CO₂ um gás que apresenta esse comportamento, ao passo que os gases imiscíveis aumentam a pressão da capa de gás (ou seja, a zona segregada de gás que circunda a coluna de óleo).



Figura 4. Três fases de recuperação de óleo: (a) recuperação primária; (b) recuperação secundária; e (c) recuperação avançada (Adaptado de Mazyan et al 2016).

A PETROBRAS possuía à época da descoberta do Pré-Sal, e ainda possui, os direitos de concessão de produção de uma grande parte dessa área, obtidos por meio de leilões de concessão promovidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis). Não obstante, começou a estabelecer parcerias com outras empresas de petróleo e fornecedores da indústria do petróleo. Com o grande valor que essas reservas representam, pelo óleo de alta qualidade e a quantidade de gás que contêm, foi exigido um desenvolvimento tecnológico por parte da empresa, bem como das empresas fornecedoras e/ou parceiras em diversos projetos, a fim de vencer os desafios que surgiram para iniciar a produção dessa prolífera área. Para se ter uma ideia dos desafios tecnológicos da produção nesses reservatórios, basta perceber que o sal tem uma natureza plástica: conforme ele é perfurado, suas tensões

podem fazer com que o poço se feche, prendendo a coluna de perfuração. Uma vez ultrapassada a fase de perfuração, depois de concluído o poço, os técnicos precisam descer um revestimento de aço e preencher o espaço entre o revestimento e a rocha com um tipo de cimento especial. As tensões do sal podem danificar o aço, e para evitar que isto ocorra, é preciso escolher materiais adequados e resistentes.

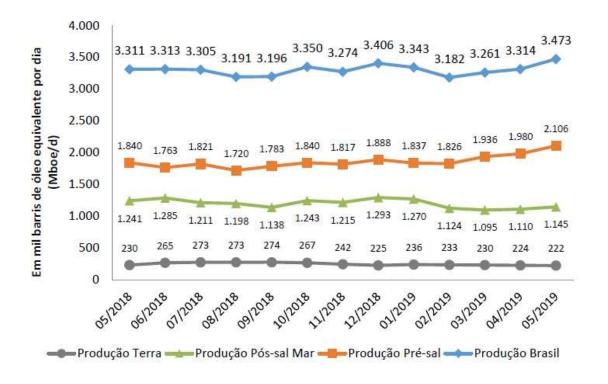
Outros pontos importantes são as vazões de óleo e gás produzidos e a destinação e escoamento dos produtos obtidos na exploração do Pré-Sal. Há que se considerar o quadro atual de mercados nacionais de Gás Natural, Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), Gás Natural Liquefeito (GNL), Propano Liquefeito (C3) e Butano Liquefeito (C4), como feito em Cruz et al. (2017). Esta produção bibliográfica comprova que, a despeito do óleo ser o componente que traz maior ganho econômico ao empreendimento de produção do Pré-Sal, o gás natural associado e seus possíveis derivados comercializáveis no Brasil apresentam um importante papel e devem ser considerados tanto em aspectos técnicos quanto econômicos.

Em primeiro lugar porque o gás natural é também uma fonte fóssil de energia com bom desempenho ambiental, que tem potencial para ser utilizada na matriz energética do país. Segundo, porque ao ser produzido invariavelmente com a produção de óleo, ao gás natural deve ser dado um destino diferente de queima ou simples ventilação para a atmosfera, dentre outros motivos, para atender a requisitos de limites de queima de gás, o quais são controlados pelos órgãos nacionais reguladores da produção de óleo e gás, bem como de controle ambiental. Soma-se a isso o fato de que a razão gás-óleo (RGO) do Pré-Sal é maior do que a RGO de campos característicos do Pós-Sal, além da necessidade de separar os contaminantes como H₂O, H₂S e CO₂, e ao final fazer as correntes gasosas (gás natural e corrente rica em CO₂) passar por estágios de compressão, tem-se como resultado o que é mostrado na Figura 5, ou seja, uma unidade de produção do tipo FPSO (floating, production, storage and off-loading) contendo uma área de convés bem congestionada com a planta de processo, utilidades, sistemas de segurança e sistemas de recebimento e escoamento da produção.



Figura 5. Unidade FPSO de produção no Pré-Sal (Fonte: Banco de imagens PETROBRAS).

Mesmo com todos os desafios, a produção de óleo e gás no Pré-Sal atingiu sucessivos recordes, desde os primeiros registros de produção de óleo, em 2008. A Figura 6 apresenta os dados da produção, em barris de óleo equivalente, do Pré-Sal, comparando-os aos dados da produção do Pós-Sal e à produção total no Brasil. Em Maio de 2019 a produção de óleo no Brasil ficou em cerca de 2.731 Mbbl/d e a produção de gás ficou em 117 milhões m³/d (ANP 2019).



Fonte: ANP/SDP/SIGEP Maio/2019

Figura 6. Evolução da produção de petróleo do Pré-Sal, comparativamente à produção de Pós-Sal e produção total no Brasil (Adpatado de ANP 2019).

2.3. O mercado mundial de Gás Natural

A decisão dos futuros projetos de desenvolvimento da produção do Pré-Sal em exportar gás ou de forma alternativa, injetar parte ou totalmente a corrente produzida no reservatório, deverá passar por uma análise econômica do mercado nacional de Gás Natural. Por sua vez, a análise do mercado nacional deverá também levar em consideração o mercado mundial, as perspectivas de produção relacionando-as às fontes tradicionais de reservatórios de óleo e gás de boa permeabilidade ou de origens que demandam mais esforços de produção, como *Shale Gas* obtido a partir de fratura de reservatórios de baixas permeabilidades. Também ao consumo, muitas vezes ligado ao crescimento das economias, por vezes, economias emergentes como Ásia e América do Sul, consumo este influenciado por políticas que incentivam o uso de energias mais limpas em todo o mundo. Por fim deve-se levar em conta os modais de transporte para realizar a comercialização desse gás. Demonstrando o menor custo e grande disponibilidade, há o escoamento via gasoduto. Mas também existem

limitações nesse modal de transporte, principalmente quando se considera o fator distância, abrindo perspectivas ao transporte do gás como gás natural liquefeito (GNL), quando se considera comercializações e rotas intercontinentais.

Nesse sentido, a empresa petrolífera *British Petroleum* publica um anuário estatístico sobre energia, contemplando dados e análises de abrangência mundial – *BP Statistical Review of World Energy*. Em sua 68ª. edição (BP 2019), há destaque para mudanças recentes nesse mercado, que refletem o que está em sua essência: estabilidade e mercado de energia não andam juntas – crescimento e quebras, recuperações e reveses são a norma. A natureza dos ajustes cíclicos tem sido afetada consideravelmente por transições de longo prazo que estão remodelando o mercado de energia global. Pelo lado da demanda, a mudança de seu centro de gravidade para economias em desenvolvimento com rápido crescimento, lideradas por China e Índia, mas também influenciada por uma tendência de diminuição pelo uso da energia de forma mais eficiente. Pelo lado do suprimento, o movimento secular em direção às fontes de baixo carbono, limpas, lideradas pelas energias renováveis, direcionadas pelos avanços tecnológicos e necessidade de preservação do meio ambiente. Essas previsões são também confirmadas pelo órgão americano *US Energy Infomation admistration* (EIA), conforme pode ser visto na Figura 7.

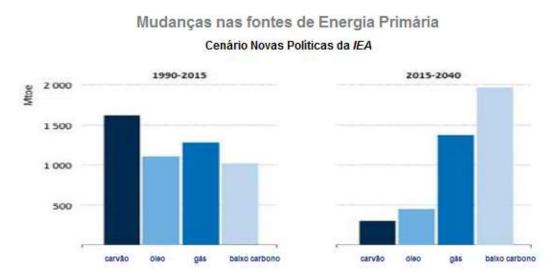


Figura 7. Mudanças na demanda de energia, de acordo com a fonte de suprimento (adaptado de Feygin, 2017).

Em 2016 o consumo de Gás Natural cresceu 1,5% (63 bilhões de metros cúbicos – bmc), um pouco mais fraco que a média dos últimos 10 anos (2,3%). Nesse mesmo

período a produção global de gás esteve essencialmente estagnada, 0,3% de crescimento, correspondente a 21 bmc. Esse foi o crescimento mais fraco de produção em 34 anos, reflexo da crise financeira no mercado de óleo e gás em meados dos anos 2000, que esteve acompanhada por preços em queda deste insumo energético, mas com ligeira elevação no ano de 2018, como mostra a Figura 8. O preço da *commoditie* gás pelo índice *Henry Hub*, em 2018, foi 5,7% maior que 2017 (*Henry Hub* é um ponto de distribuição de gás natural localizado na Louisiana. Devido a sua importância, empresta seu nome à cotação de preços para futuros contratos de gás natural comercializados *no mercado de Nova lorque - New York Mercatile Exchange NYMEX -* e *swaps OTC* no comércio internacional – *ICE*). Em relação ao ano de 2014, ano de maior preço entre os 8 últimos anos (4,35 \$/MMBTU), o preço de 2018 representa uma queda de 28% (3,13 \$/MMBTU). Os mercados europeu e asiático estiveram abaixo 20% a 30% à medida que os preços continuaram a se ajustar a suprimentos crescentes de gás natural liquefeito (GNL).

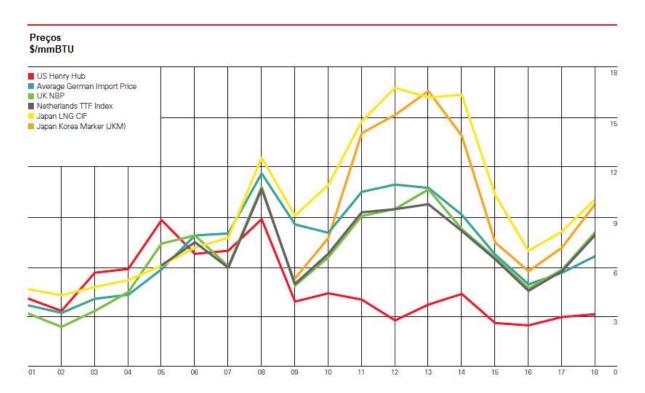


Figura 8. Preços de gás natural no mundo de 1999 a 2018 (em \$/MMBtu) (adaptado de Feygin, 2017).

Muito desse desempenho entre os anos de 2012 a 2016 pode ser correlacionado à produção dos Estados Unidos, onde as quedas no preço do gás (e também do óleo) causaram o primeiro declínio na produção daquele país desde a revolução do *Shale*

gas americano, iniciada nos anos 2000. Por um outro lado, a produção australiana teve um desempenho fora da média em 2016, um aumento de cerca de 25,2% (19 bmc), uma vez que plantas de GNL iniciaram sua operação. Ainda, de uma forma geral, há expectativas de aumento no mercado de GNL, com previsões dos suprimentos mundiais terem um aumento de cerca de 30% por volta de 2020. Isto é equivalente a um trem de GNL entrando em operação a cada dois ou três meses pelos 4 anos seguintes a 2016. Em um trabalho de análise dos preços e mercado de gás no mundo, Wood (2016) apresentou as últimas plantas de liquefação que entraram em operação, bem como uma previsão de entrada até 2018 de novas plantas e ainda projetos que estavam em planejamento.

Ainda, de acordo com Wood, três eventos ocorridos no primeiro quarto de 2016 trazem considerações importantes no desenvolvimento do mercado internacional de gás natural:

- Primeiras exportações de GNL dos E.U.A a partir de sites de regaseificação convertidos;
- Primeiras exportações de GNL do projeto de larga escala Gorgon (plataforma noroeste, Austrália)
- 3. Primeiras exportações de Etano dos E.U.A.

Essas novas unidades de liquefação são interessantes para países que dependem do gás, como os europeus, que agonizaram por mais de uma década tentando garantir a segurança do suprimento deste insumo energético. Chegaram inclusive a promover a instalação de gasodutos de alto custo e problemáticos, do ponto de vista político, partindo da Rússia, Ásia Central, Oriente Médio e vindo até de países da África do Norte.

Entretanto, essas notícias não são tão boas para as novas plantas de liquefação nos E. U.A., que foram sancionadas tendo como base exportar o gás para Ásia a preços três vezes maior do que receberão com a venda na Europa.

A necessidade de importação de gás que a Europa tem, um mercado sempre grande e em expansão, combinado ao fato da sua relativa localização central em relação aos grandes supridores de GNL, implica que este continente é constantemente identificado como um mercado de crescimento natural para GNL. Por um outro lado, o acesso que a Europa tem às fontes supridoras de gás por gasodutos, particularmente da Rússia, significa que as exportações de GNL devem sofrer uma árdua competição.

Ainda analisando 2016, O oriente médio e a China registraram fortes aumentos na demanda, devido à melhora na infraestrutura e disponibilidade de gás. As maiores quedas aconteceram na Rússia e Brasil, pois ambos se beneficiaram de aumentos fortes da participação da energia hidroelétrica.

Já em 2018 o consumo de Gás Natural cresceu 5,3% (195 bmc), uma das maiores taxas de crescimento deste insumo desde 1984. A produção também teve sua maior taxa, 5,2% (190 bmc). O principal ator foi os E.U.A., que compôs mais de 40% do crescimento da demanda global, e mais de 45% do aumento da produção (86 bmc), que (assim como na produção de óleo), registrou o maior aumento, em sua história, da produção anual deste insumo energético. Rússia (34 bmc), Irã (19 bmc) e Austrália (17 bmc) foram os países que se seguiram como os maiores produtores de gás que contribuíram com o aumento da produção mundial. Houve um crescimento em comercializações inter-regionais (30 bmc), ou 4,3%, mais que o dobro da média em 10 anos anteriores, o que foi proporcionado largamente pela contínua e rápida expansão em gás natural liquefeito (GNL). Os suprimentos de gás na forma liquefeito vieram principalmente da Austrália (15 bmc), EUA (11 bmc) e Rússia (9 bmc). A China foi responsável por quase metade do crescimento das importações de GNL (21 bmc).

Todas as questões vistas acima podem ser percebidas em um mapa, conforme mostra a Figura 9 (*BP Statisical Review of World Energy* 2018), que apresenta uma visão dos principais movimentos de comercialização de gás no mundo. A comercialização de gás via gasoduto totalizou 805,4 bmc, enquanto via LNG, 431,0

bmc, correspondendo, respectivamente, a 65% e 35% de todo o volume de gás comercializado em 2018. Embora a comercialização do gás via LNG ainda seja bem menor do que via gasoduto, à medida que cresce a comercialização do gás natural liquefeito, aumenta-se a integração dos mercados, pois o LNG propicia viabilidade econômica quando se fala em rotas de escoamento intercontinentais. É também mais provável ver uma mudança em direção a um estilo de comercialização mais flexível em um mercado mais competitivo, quando este está mais integrado, ou seja, quando este tiver maior peso de participação de GNL.

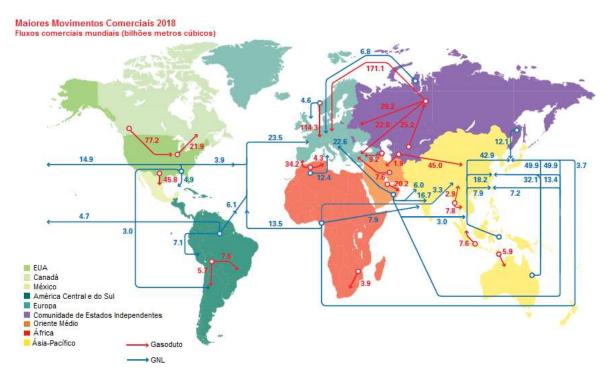


Figura 9. Maiores comercializações de gás natural em 2018 (adaptado de *BP Statisical Review of World Energy* 2018).

Ao olhar os mercados consumidores de gás no mundo, não há como deixar de notar a importância da Ásia. Aguilera *et al* (2014), estudaram a previsão de demanda por gás natural na região Ásia Pacífico em 2030. Como pode ser visto na Figura 10, um crescimento da população nessa região, experimentado desde 1965, se correlaciona ao consumo também crescente de energia. Na verdade, há tempos o crescimento da economia da região Ásia-Pacífico foi alimentado pelo uso de carvão e em uma menor extensão, também por óleo.

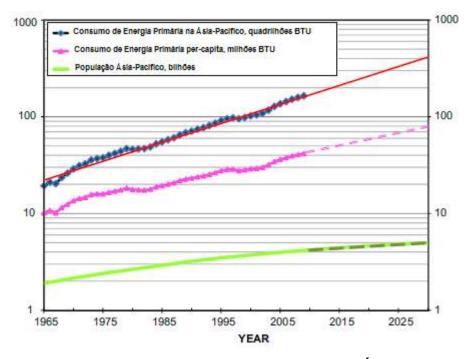


Figura 10. População e Consumo de energia na Região Ásia-Pacífico (Adaptado de Aguilera and Ripple, 2013).

Entretanto, espera-se que a importância do gás natural na matriz energética dessa região cresça dramaticamente, pois o uso do gás natural encontra vantagens quando comparado ao uso de carvão e óleo. Primeiro, a infraestrutura desenvolvida para permitir o estabelecimento de contratos tanto nacionais como internacionais para a provisão de gás natural traz segurança energética para a região. Segundo, os últimos desenvolvimentos técnicos na produção de gás natural que combinam a construção de poços horizontais, seguido de fratura hidráulica, mostraram que é possível produzir shale gas a custos economicamente viáveis. Em alguns campos dos E.U.A., a produção de *Shale Gas* está mais barata que o custo médio de desenvolvimento de fontes convencionais de gás naquele país. Em terceiro, a produção de energia a partir de gás natural leva a menores emissões de CO2 e resíduos quando comparada a carvão e óleo. Portanto, isso torna mais fácil para a política do país que se compromete a reduzir as emissões de CO2, atingir as metas de crescimento alinhadas com maior preservação do meio ambiente, uma bandeira que tem sido levantada por diversos países no mundo, inclusive aqueles da região Ásia-Pacífico.

Aguilera et al concluíram que o gás natural terá um papel vital em satisfazer a demanda energética na região Ásia-Pacífico. O crescimento do uso do gás natural

poderá reduzir a dependência em óleo e carvão, e então aumentar a segurança energética, reduzir o impacto ambiental e permitir o crescimento econômico contínuo.

Os estudos conduzidos por Aguilera *et al* indicam que a demanda por gás natural na região Ásia-Pacífico deverá ser suficientemente grande para acomodar fontes de suprimento da região e também de todo o mundo. Essa previsão foi recentemente confirmada nos Estados Unidos (EIA 2017), conforme é mostrado na Figura 11.

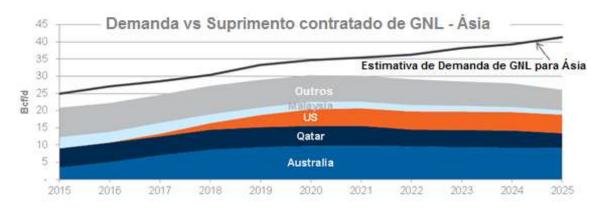


Figura 11. Mercado de GNL na Ásia (Bcf/d: Bilhões pés cúbicos por dia) (Adptado de EIA 2017).

Globalmente, o uso de gás natural totalizou 23,8% da matriz energética (*BP Statistical Review of World Energy*, 2019). Por sua vez, o uso de gás pelos setores de geração de energia e consumo industrial responde em cerca de 80% pelo crescimento no aumento da demanda global de gás natural (Faramawy 2016).

2.4. Gás Natural: classificações

Gás Natural é uma complexa mistura de constituintes hidrocarbonetos e nãohidrocarbonetos que subsiste como gás a condições atmosféricas (Mockhatab & Poe, 2012). Tendo sido formado abaixo da superfície, o gás migra através de falhas e fissuras, até atingir o reservatório que, constituído por rochas porosas, o contém e o aprisiona. Rochas impermeáveis localizadas na parte superior e nas laterais do reservatório se fazem necessárias para que haja uma perfeita selagem de seu conteúdo.

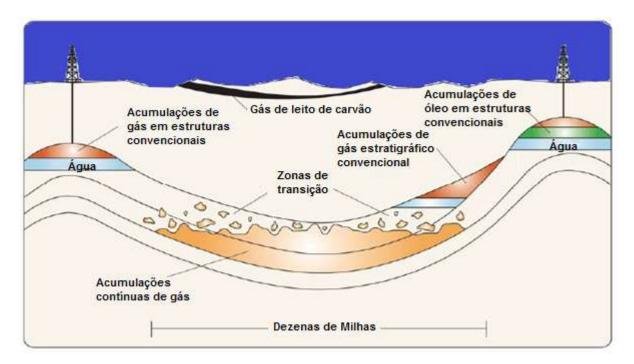


Figura 12. Reservatórios Convencionais e não-convencionais de gás natural (Adaptado de Duncan, 2009).

O gás natural pode ser classificado de acordo com sua origem como Gás Convencional e Não-Convencional, bem como por sua composição química (Faramawy et al 2016). De forma ainda mais abrangente, reservatório convencional de gás é aquele cuja extração do produto é considerada ser fácil, prática e econômica em um dado estágio de desenvolvimento tecnológico. Por um outro lado, o gás de difícil acesso, e consequentemente, pouco atrativo economicamente, é conhecido como não-convencional. Entretanto, este não é um conceito preciso, pois o gás que fora considerado como não-convencional no passado pode vir a tornar-se convencional através de novos processos e técnicas (ANP 2010).

2.4.1. Classificação do Gás pela origem

A) Gás Convencional

O gás convencional ocorre em reservatórios profundos, podendo estar tanto associado a óleo cru (gás associado), como também conter pouco ou nenhum óleo (gás não associado).

 O gás associado coexiste na rocha reservatório com o óleo. Pode estar presente em diferentes formas, como gás em solução no óleo (gás dissolvido) ou como capa de gás, permanecendo acima da região onde se encontra o óleo. O gás associado tem geralmente menor teor de metano, sendo, portanto, mais rico em constituintes parafínicos de maior massa molar. A corrente de gás (gás rico) tradicionalmente tem maiores proporções de líquidos de gás natural (LGN $ou\ NGLs,\ natural\ gas\ liquids)$, que contêm produtos C_{2+} . O produto C_5+ é referenciado como gasolina natural ou condensado de gás.

O gás não associado (também chamado de gás de poço ou gás seco) é produzido a partir de uma formação geológica que tipicamente não contém muito, até mesmo nenhum, óleo cru ou hidrocarbonetos com ponto de ebulição maior (líquidos do gás) que o metano. Pode conter não hidrocarbonetos, tais como dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S).

B) Gás não-convencional

Vários tipos de gás não-convencional são achados, tais como *tight* Gas, gás de folhelho (*Shale Gas*), em leito de carvão, gás em aquíferos profundos e gás em hidratos.

- Tight-Gas é o termo, em Inglês, que se refere ao gás natural contido em reservatórios de baixa permeabilidade que requer o emprego de técnicas específicas para a sua produção comercial, tais como acidificação, fraturas em formações subterrâneas e, mais recentemente, utilização de poços horizontais multilaterais.
- Shale-Gas ou gás de xisto, constituído por camadas paralelas facilmente friáveis, é encontrado em folhelhos de baixa permeabilidade, arenitos impermeáveis (tight), siltitos, carbonatos arenosos, calcários e dolomitas. O metano produzido a partir desses reservatórios não é associado a óleo. O xisto é rico em material orgânico e pode ser encontrado em diversas partes do mundo. Há mais de uma década, ele possuía pouca utilidade como fonte de gás, até que empresas americanas desenvolveram novas técnicas de fraturar a rocha e perfurá-la horizontalmente. É uma das fontes crescentes de gás

natural, e juntamente com outras fontes, tais como *tight-gas* e metano de leito de carvão, irão constituir uma grande parte da produção norte-americana de gás (API 2017), crescendo, de 42% da produção americana em 2007, para 64% em 2020.

- Metano de leito de carvão, também conhecido como metano de mina de carvão, é o gás encontrado juntamente com as acumulações minerais de carvão. Historicamente, o gás de carvão tem sido considerado um grande problema no processo de lavra, uma vez que elevadas concentrações de metano em uma mina representam séria ameaça à segurança dos trabalhadores. É formado pela ação de temperaturas e pressões crescentes no material orgânico soterrado, que é vagarosamente transformado em carvão. A ação de bactérias dá origem a um outro tipo conhecido como gás de leito de carvão biogênico, a partir de carvões termicamente ainda imaturos. O principal constituinte do gás produzido a partir de carvão é o metano, com pequenas quantidades de etano, dióxido de carbono, nitrogênio, sulfeto de hidrogênio e dióxido de enxofre. O armazenamento nas camadas de carvão ocorre pelo fenômeno de adsorção, que é fundamentalmente diferente do processo de estocagem em reservatórios convencionais, onde o gás é estocado sob pressão nos espaços porosos das rochas reservatórios.
- Gás de aquíferos profundos é encontrado durante a migração do gás através de aquíferos, até o reservatório. Portanto, os aquíferos se tornam saturados com metano. A solubilidade do metano na água é baixa de forma que a quantidade de gás no aquífero é influenciada intensamente pela pressão, salinidade e temperatura.
- Hidratos ou clatratos de hidratos, são estruturas cristalinas de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio, nas quais as moléculas de gás se encontram aprisionadas. A diferentes condições de temperatura e pressão, todos os gases podem formar hidratos. Os hidratos de metano, conhecidos

como "gelo que queima", são comumente encontrados em ambientes marinhos (sedimentos em mar profundo), depósitos terrestres em regiões polares e algumas vezes em sedimentos lacustres. Os hidratos têm a peculiaridade de serem grandes fontes de gás. A dissociação de 1 m³ de hidrato à temperatura ambiente resulta em 164 m³ de metano e 0,8 m³ de água.

2.4.2. Classificação do gás pela Composição

O gás natural pode ser classificado de acordo com o teor de hidrocarbonetos. "Gás seco" ou gás não-associado caracteriza-se por ter o metano como maior constituinte e pouco ou nenhum C₂₊. Já o "Gás úmido" ou gás associado, contém componentes C₂₊ em quantidades maiores que 10% e nas condições de superfície forma uma fase líquida durante a produção. Por fim, um gás "condensado" tem um alto teor de hidrocarbonetos líquidos e forma uma fase líquida ainda no reservatório, durante a produção, pelo efeito da depleção do reservatório (Mockhatab *et al* 2012). O gás natural também pode conter alguns aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos.

Os componentes que não são hidrocarbonetos podem ser classificados como diluentes, contaminantes e materiais sólidos (Kidnay et al, 2011). Os diluentes são gases não combustíveis (tais como CO₂, N₂, He) que reduzem o poder calorífico do gás (Speight, 2015). Já os contaminantes são componentes que podem causar danos aos equipamentos da produção e transporte, além de serem poluentes. Incluem as espécies contendo enxofre, mercúrio e arsênio. Materiais sólidos podem estar presentes na forma de sílica (areia) e um pó negro resultante de processos de corrosão nas tubulações, consistindo basicamente de óxidos de ferro e sulfetos de ferro. Entretanto, podem também conter depósitos de chumbo metálico, óxidos de chumbo, sulfetos de chumbo, sulfetos de zinco, sulfato de bário, carbonato de cálcio bem como polônio (Godoy et al, 2005)

O Gás Natural é comumente classificado, de acordo com o teor de líquidos, como gás pobre ou rico, e se refere à quantidade potencial de recuperação desses líquidos. O

termo "líquidos de gás natural" se aplica ao etano e componentes mais pesados do gás, mas também pode se referir ao propano e componentes mais pesados (caso o etano não seja considerado como tendo valor na produção de determinado campo ou na planta de processamento). Para quantificar essa classificação, a indústria usa o termo GPM, ou galões de líquidos recuperáveis por 1000 pés cúbicos a condições *standard* (Mscf). Portanto, gás natural pobre é aquele que apresenta menos que 2,5 GPM a 60 °F. Gás natural rico apresenta entre 2,5 e 5,0 GPM, e um gás muito rico, mais que 5,0 GPM.

O gás natural também pode ser classificado de acordo com o teor de enxofre (geralmente H₂S) e CO₂ na corrente produzida. De acordo com essa classificação, o gás natural pode ser um gás ácido ou gás "doce". O gás doce possui uma quantidade negligenciável de H₂S, enquanto o gás ácido apresenta quantidades inaceitáveis (mais do que 5 mg/Nm³). O CO₂ pode ser tolerado a níveis muito maiores, de 3 a 4 % molar, desde que o poder calorífico do gás de venda esteja satisfatório.

A Tabela 1 apresenta composições típicas de gás seco e gás úmido, muito embora a composição química do gás natural varie largamente, sendo resultado do local onde é extraído. Exemplos típicos de grandes variações são os teores de contaminante e diluente do gás, respectivamente, H₂S e CO₂, cuja ocorrência pode variar mesmo entre diferentes reservatórios na mesma região, como é o caso do Pré-Sal, que tem apresentado valores para teores de CO₂ com variações extensas, podendo chegar até mesmo a 70% da corrente de gás produzido.

Tabela 1. Composição geral de gás natural úmido e seco

(adaptado de Speight, 2007).

(adaptado de Speight, 2007). Componente	Composição do gás (%vol)	
	Úmido	Seco
Hidrocarbonetos		
Metano	84,6	96,0
Etano	6,4	2,00
Propano	5,3	0,60
Isobutano	1,2	0,18
n-butano	1,4	0,12
Isopentano	0,4	0,14
n-pentano	0,2	0,06
Hexano	0,4	0,10
Heptano	0,1	0,80
Componente	Composição do gás (%vol)	
	Úmido	Seco
Não Hidrocarbonetos		
Dióxido de Carbono	≤ 5	
Hélio	≤ 0,5	
Sulfeto de Hidrogênio	≤ 5 ppm	
Nitrogênio	≤ 10	
Argônio	≤ 0,05	
Radônio, Criptônio, xenônio	Traços	

2.5. Processamento de Gás Natural

Para que o gás natural esteja disponível para o mercado, ele deve ser produzido, tratado e transportado. Após escoamento, desde o poço de produção até o separador gás-líquido de entrada na unidade de produção, o gás deve ser processado de forma segura e com impactos ambientais mínimos antes de poder ser direcionado para os gasodutos de longa distância que o levarão para uso dos consumidores. Embora algum processamento necessário possa ser realizado perto do poço (processamento de campo), o processamento completo do gás natural ocorre em uma unidade de processamento de Gás Natural (UPGN), geralmente localizada o mais próximo

possível da região produtora de gás natural. O objetivo de uma unidade de processamento de gás é separar gás natural, líquidos de hidrocarbonetos associados, gases ácidos e água, condicionando esses fluidos para venda ou disposição sem causar riscos ao meio ambiente. A filosofia de processamento depende do tipo de projeto que está sendo considerado e do nível de tratamento exigido, em última instância, da diferença entre o gás de alimentação e as especificações do produto. Isso determina quais componentes precisarão ser removidos ou recuperados da corrente de gás (Poe & Mockahatab 2017).

As especificações típicas dos gases do gasoduto são mostradas na Tabela 2. As especificações são para garantir qualidade no produto, ou seja, fornecer um gás combustível limpo e seguro para os consumidores. O gás a ser consumido deve atender aos valores de aquecimento ou às especificações de poder calorífico ou Índice de *Wobbe*, que são necessários para garantir o funcionamento ideal das turbinas a gás e dos equipamentos de combustão para minimizar as emissões. Os operadores de gasodutos também exigem que o gás produto seja intercambiável e similar em propriedades com gás já existente na tubulação.

Tabela 2. Especificações típicas de gás em gasoduto

Característica	Especificação
Teor de água	4 – 7 lbm H ₂ O/MMscf de gás
Teor de H ₂ S	5,7–22,9 mg/Sm ³
Poder calorífico bruto	35.396 – 44.711 kJ/Sm ³
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos	-10 – 4,4°C @ Pressão especificada
Concentração de mercaptanas	5,7 – 22,9 mg/Sm ³
Concentração total de Enxofre	11,4 – 458,0 mg/Sm ³
Teor de CO ₂	2 – 4 % mol
Teor de O ₂	0,01 mol% (max)
Teor de N ₂	4 – 5 % mol
Teor total inertes (N ₂ + CO ₂)	4 – 5 % mol
Areia, pó, gomas e líquido	Nenhum
Temperatura de entrega típica	Ambiente
Pressão de entrega típico	2758 – 8273 kPa

Quando o gás é rico em teor de hidrocarbonetos pesados, eles devem ser removidos para atender à especificação do poder calorífico. Os líquidos de gás natural removidos (LGNs ou *NGLs*) geralmente podem gerar um valor maior para este parâmetro do que gera o gás natural. O etano pode ser usado como matéria-prima para plantas petroquímicas. O propano e o butano podem ser vendidos como gás liquefeito de petróleo (GLP). Os componentes C5+ podem ser exportados para refinarias para compor o *blend* de formação de gasolina. As características de vários tipos de produtos LGNs podem ser encontradas no *GPSA Engineering Data Book* (2004). O LNG C2+, que é denominado LGN "Grau-Y", deve atender às especificações indicadas na Tabela 3. Os líquidos de categoria Y devem estar livres de areia, poeira, gomas, substâncias produtoras de goma, óleo, glicol, inibidores, amina, produtos cáusticos, cloretos, oxigenados, metais pesados e quaisquer outros contaminantes ou aditivos para o produto usado para melhorar a capacidade de atender às especificações.

Tabela 3. Especificações de LGN grau-Y (Mokhatab et al. 2015)

Características	Especificações do produto	
Metano, máximo	Não exceder 0,5% da corrente total ou 1,5% do teor de etano na corrente	
Aromáticos, máx.	1% mas. da corrente total ou 10% vol. na gasolina natural.	
Olefinas, máx	1 vol%	
Dióxido de carbono	$500~{ m ppm_{ m v}}$ ou $0,35\%~{ m de}$ volume líquido de etano	
Corrosividade	Passar no Teste - 1A/1B - da placa de cobre a 38,8°C	
Enxofre total	150 ppm mas.	
Destilação: Ponto final a 101,325 kPa	190°C, máximo	
Água livre	Nenhuma, a 1,7°C	
Temperatura do produto	15,6 – 37,8°C	

Como já mencionado, a configuração e a complexidade da planta de processamento de gás dependem da composição do gás de alimentação e dos níveis de tratamento e processamento necessários para atender às especificações do produto bem como os limites de emissão ou descartes que serão realizados. Os valores a serem ganhos com a produção de Líquidos de Gás Natural também podem ser os direcionadores

para a complexidade do processo, que determina os níveis de componentes LGNs a serem recuperados. A Figura 13 mostra dois conceitos de planta de processamento de gás. O primeiro conceito consiste em remover o condensado, o enxofre e os componentes mais pesados para atender às especificações do gás de venda. O segundo conceito consiste em processar o gás de alimentação para a recuperação dos componentes de LGN e assim aumentar as receitas da planta. O gás residual é tipicamente recomprimido para um gasoduto de venda. Também pode ser enviado para uma planta de liquefação de gás natural para produção de gás natural liquefeito (GNL), para uso como gás combustível para usinas ou como matéria-prima para plantas petroquímicas.

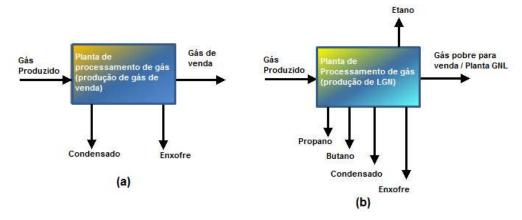


Figura 13. Dois conceitos de processo para plantas de processamento de gás natural. (a) Planta de especificação de gás para venda. (b) Planta de produção de LGN. (Adaptado de Mokhatab et al. 2015)

O gás produzido pode ser relativamente pobre para uma planta de processamento de gás, e portanto, este gás pobre pode ser processado pelas unidades de processo com um esquema como mostrado na Figura. 14. Nesse caso, as principais operações do processo consistem na remoção de gás ácido, na desidratação do gás e no controle de ponto de orvalho de hidrocarbonetos. Existem outros sistemas de suporte no offsite, como a recuperação de enxofre com tratamento do gás residual e produção de enxofre, que são necessários para atender aos requisitos ambientais. Se o gás contém, ainda que pouco, condensado líquido, é necessária uma unidade de estabilização de condensado. A rejeição de nitrogênio é necessária para altos níveis deste componente na composição do gás de entrada. Outros equipamentos, como compressores de gás, também podem ser necessários, e geralmente são, pela necessidade de entregar o gás a uma pressão mínima para a malha de escoamento para o consumidor final.

Quando o gás de alimentação contém uma quantidade significativa de líquidos de hidrocarbonetos (hidrocarbonetos C₃+) e está próximo a um mercado demandante de produtos específicos, existem incentivos econômicos para produzir o GLP e, às vezes, etano líquido, como produtos. Adicionalmente, além de sistemas de refrigeração e colunas fracionadoras, conforme esquema de processo mostrado na Figura 15, as facilidades normalmente incluem armazenamento, transferência, medição, além de um sistema de segurança para proteger a unidade contra vazamentos ou derramamento de líquidos. Este tipo de planta é complexo e tem maior custo do que a simples planta de especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos (Poe & Mackhatab 2017).

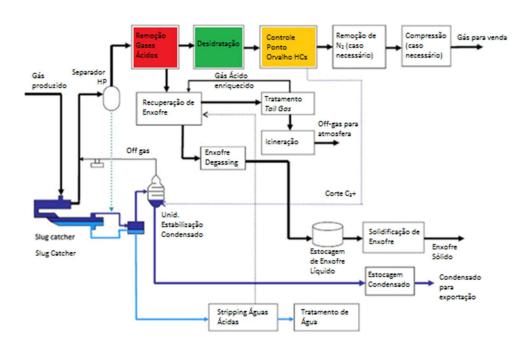


Figura 14. Esquema de processo para gás pobre com objetivo de especificar ponto de orvalho de gás para venda (Adaptado de Mokhatab et al. 2015).

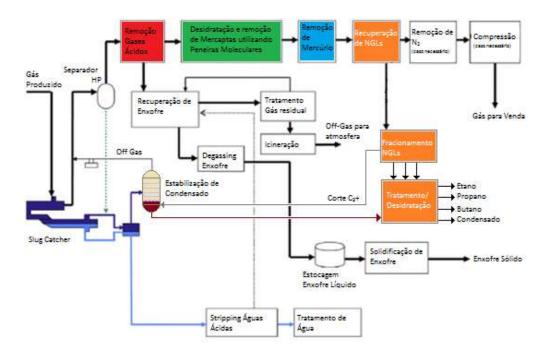


Figura 15. Esquema de processo para gás rico objetivando maximizar a recuperação dos líquidos de gás natural (Adaptado de Mokhatab et al. 2015)

2.5.1. Separadores de Entrada

O gás de alimentação, vindo dos poços de produção, chega na unidade que contém a seção de processamento de gás natural, sendo primeiro separado nas instalações de entrada, que tipicamente incluem *Slug Catchers*, equipamentos de separação gáslíquido e um sistema de proteção contra alta pressão. Normalmente, um sistema de segurança de alta confiabilidade é instalado na entrada para proteger a planta de processo de uma condição de emergência.

O *Slug-Catcher* captura as maiores golfadas líquidas esperadas da operação à montante e, em seguida, permite que elas sejam drenadas lentamente para o equipamento de processamento à jusante, para evitar a sobrecarga do sistema. O design do *Slug-Catcher* pode seguir algo tipo "vaso" ou tipo "flautas". Um *Slug-Catcher* de tipo vaso é essencialmente um recipiente *knock-out* (Figura. 16). As vantagens do tipo vaso são que eles requerem uma área de instalação significativamente menor, são de *design* simples e fáceis de serem mantidos. O coletor tipo flauta tradicional consiste em múltiplos tubos longos (*finger*), que juntos

fornecem o volume capaz de amortecer as golfadas (Figura. 17). O design do tipo "flauta" geralmente é menos caro do que o tipo de vaso em operação de alta pressão (HP). A desvantagem é o grande requisito de área. É geralmente empregado em planta terrestre, onde não há restrição de espaço.

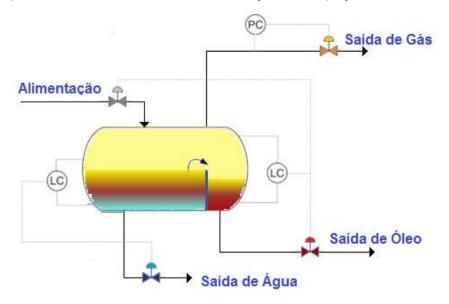


Figura 16. Slug-Catcher do tipo Vaso (Adaptado de Mokhatab et al. 2015).

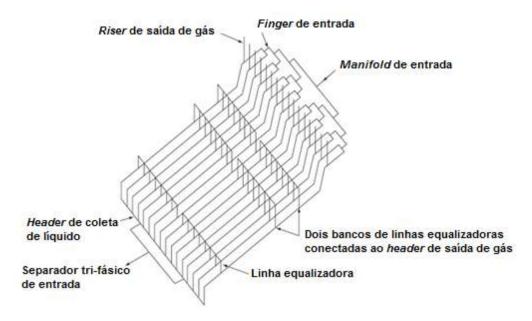


Figura 17. Slug-Catcher do tipo flauta (Adaptado de Mokhatab et al. 2015).

Slug-Catchers to tipo vaso normalmente são usados apenas se os volumes de líquidos são estáveis e relativamente pequenos. Quando a vazão de líquido é incerta e os volumes de líquido são potencialmente grandes, a rotina de projeto recomendará o uso de Slug-Catchers Flauta. É o que acontece em tubulações de escoamento de

gás por longas distâncias, por exemplo, tubulações que enviam gás de campos de produção marítimos, com pouco ou nenhum processamento, para unidades de tratamento em terra.

Slug-Catchers também servem como um separador trifásico onde o gás, os hidrocarbonetos líquidos (condensado) e a fase aquosa são separados. O gás separado do Slug-Catcher é direcionado para um separador em alta pressão para remover qualquer líquido arrastado antes de entrar na seção de tratamento de gás. O condensado é processado na unidade de estabilização de condensado (geralmente em unidades de processamento de gás em terra) para reduzir a pressão de vapor e assim permitir seu armazenamento em tanques atmosféricos. Se o condensado contiver mercaptanas e outros componentes contendo enxofre, deverá ser tratado (pox exemplo, hidroprocessamento) para atender à especificação total do enxofre, tipicamente 50 ppmw conforme requisitos de venda.

A fase aquosa separada do *Slug-Catcher* é enviada para a unidade de tratamento de águas ácidas (também em unidades em terra) para remoção de gases ácidos e amônia. A água obtida pode ser reciclada para as unidades de processo ou ainda processada posteriormente (para eliminação de óleo residual) em um sistema de tratamento de águas residuais antes do descarte final. A água produzida tipicamente contém monoetilenoglicol (MEG), que é usado para controle de formação de hidratos nos dutos de produção ou escoamento localizados à montante. O MEG frequentemente contém sais presentes na água da formação. Como os sais não são voláteis, eles permanecem no glicol pobre durante a regeneração, o que pode causar sérios problemas de corrosão e incrustação em equipamentos e tubulações (Son and Wallace, 2000). Existem unidades de recuperação de MEG para remover estes sais bem como outros contaminantes e assim manter a pureza requerida. O MEG recuperado é coletado em um tanque de MEG para reinjeção no Campo de produção.

2.5.2. Unidade de Remoção de Gases Ácidos

A unidade de remoção de gases ácidos (AGRU – *Acid-Gas Removal Unit*) remove principalmente os componentes ácidos, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S) e dióxido de carbono (CO₂) da corrente de gás de alimentação, para atender às especificações de venda. Para a produção de GNL, o CO₂ deve ser removido para um nível entre 50 e 100 ppm_V para evitar o congelamento no trocador criogênico. H₂S deve ser removido para atender à especificação de venda (menor que 10 mg/m³). Além de COS, mercaptanas e outras espécies orgânicas de enxofre que contribuem para as emissões de compostos contendo enxofre devem ser removidas.

Vários processos estão disponíveis para remover H₂S e CO₂ de Gás natural (Stone et al., 1996; Clarke e Sibal, 1998). Alguns encontraram ampla aceitação na indústria de processamento de gás, enquanto outros estão atualmente sendo considerados. A seleção de um processo de remoção de gás ácido pode ter impacto significativo na economia do projeto, especialmente quando o gás de alimentação contém uma alta porcentagem de gás ácido. A presença de dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio no gás de alimentação também afetará significativamente a eficiência térmica do processo de liquefação de gás natural devido ao fato da AGRU ser um processo intensivo em energia.

Existem três processos por absorção em solventes comumente usados para a remoção de gases ácidos em plantas de processamento de gás natural: absorção química, absorção física e os processos com misturas de solventes (Klinkenbijl *et al.*, 1999). Existem outros processos, tais como a separação por membranas, adequada para a remoção bulk de gases ácidos, remoção em leitos fixos (remoção de H₂S), e fracionamento criogênico, embora não sejam muito competitivos.

2.5.2.1. Remoção de Gases Ácidos por Absorção Química

Processos de separação por absorção química, em que o H₂S, CO₂ e, em alguma extensão, COS, são quimicamente absorvidos, não removerão mercaptanas a níveis mínimos devido à baixa solubilidade desses componentes. A vantagem de um processo com solvente químico, como a amina, é que a solubilidade dos aromáticos

e dos hidrocarbonetos pesados no solvente aquoso é baixa e, portanto, resultam em menores perdas de hidrocarbonetos. A desvantagem é o seu alto consumo de energia, tantos nas cargas térmicas pra regeneração das aminas bem como em seu resfriamento.

Exemplos comuns de processos de aminas utilizam soluções aquosas de alcoois aminas tais como monoetanolamina, diglicolamina (DGA), dietanolamina (DEA), diisopropanolamina (DIPA) e metildietanolamina (MDEA). Com exceção da MDEA, as aminas geralmente não são seletivas e removerão CO₂ e H₂S do gás. Aminas também podem ser formuladas por fornecedores de solventes para aumentar sua seletividade e / ou capacidade de absorção (Hubbard, 2009). Normalmente, a seletividade da MDEA em relação ao H2S é mais alta em baixas pressões de operação, como na unidade de tratamento de gás residual, mas sua seletividade é significativamente reduzida a altas pressões.

Quando usado no tratamento de gases ácidos para atender à rígida especificação de CO₂ em plantas de GNL, a absorção de CO₂ é muito lenta com MDEA pura, que deve ser melhorada com um promotor. O mais utilizado em processo MDEA com promotor é a metildietanolamina ativada (aMDEA), processo que foi originalmente desenvolvido pela BASF. O processo aMDEA usa piperazina como ativador na MDEA para aumentar a absorção de CO₂. Desde que a patente sobre o uso de piperazina com MDEA expirou, o solvente pode agora ser obtido de vários fornecedores de aminas, como Dow, Huntsman e INEOS. O processo também pode ser licenciado por licenciadores de tecnologia, como BASF, UOP, Shell, Lurgi e Prosernat.

Um processo de amina típico é mostrado na Figura 18. O gás, contaminado, é alimentado, pela base, em uma torre contactora com amina pobre, esta última corrente alimentada pelo topo, que consiste em uma seção de absorção com amina e uma seção de lavagem com água. A seção de absorção remove os gases ácidos do gás, enquanto a seção de lavagem recupera a amina arrastada no gás tratado. A seção de lavagem de água reduz o requisito de *make-up* de amina e minimiza incrustações na unidade de peneira molecular.

A amina rica, obtida a partir do funto da torre contactora, tem sua pressão reduzida, em um vaso *flash*, produzindo um gás residual que pode ser usado como combustível. Normalmente, um trocador de calor amina rica-amina pobre é usado para reduzir a carga da regeneração. A amina é então regenerada com vapor ou outro meio de aquecimento, em uma torre regeneradora. A amina pobre é resfriada, bombeada e reciclada de volta à torre contactora.

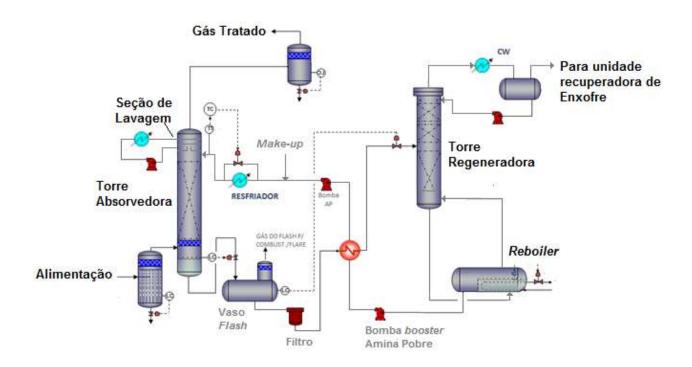


Figura 18. Fluxograma de processo para remoção de gases ácidos de gás natural por absorção em soluções aquosas de aminas (Adaptado de Mokhatab et al. 2015).

Um problema comum no funcionamento de uma unidade de aminas é a formação de espuma na torre absorvedora. O gás ácido obtido do separador a alta pressão na entrada da unidade está no seu ponto de orvalho de hidrocarbonetos, de modo que a temperatura da amina pobre deve ser controlada com uma margem acima da temperatura do gás de alimentação, tipicamente em uma diferença de 5°C, a fim de evitar condensação de hidrocarbonetos e consequente formação de espuma. Nas áreas quentes de deserto, onde água de resfriamento não está disponível, o resfriamento do processo deve ser feito por resfriadores com ventiladores a ar. Na maioria das áreas, é difícil arrefecer o gás de processo abaixo de 65°C. Na torre absorvedora, a remoção dos gases ácidos aumentaria o ponto de orvalho do gás, o

que significa que a temperatura da amina pobre precisaria ser elevada ainda mais. Por outro lado, uma temperatura elevada da amina pobre diminuirá o *loading* de equilíbrio da amina rica, aumentando a taxa de circulação da solução de amina, elevando os custos do tratamento e/ou reduzindo sua eficácia. Para permitir que a absorvedora opere em áreas de clima quente, o gás de alimentação poderá ser resfriado, o que pode ser feito com o uso de ciclos de refrigeração a propano. Dessa forma, haveria a remoção de hidrocarbonetos pesados, reduzindo seu ponto de orvalho, o que permite que a torre contactora de amina possa operar a uma temperatura mais baixa, reduzindo assim a circulação de solvente.

2.5.2.2. Processos com Solventes Físicos

Os processos de absorção física usam um solvente que absorve fisicamente CO₂, H₂S e componentes de enxofre orgânico (COS, CS₂ e mercaptanas). Os solventes físicos podem ser aplicados vantajosamente quando a pressão parcial dos componentes ácidos no gás de alimentação é alta, tipicamente superior a 50 psi. Note-se que a capacidade de retenção de gás ácido do solvente físico aumenta proporcionalmente com a pressão parcial de gás ácido de acordo com a Lei de Henry e pode ser competitiva em relação a processos com solventes químicos devido ao maior *loading* (razão gás ácido/fase ativa) e menor carga de aquecimento para regeneração do solvente. No entanto, os solventes físicos não são tão efetivos quanto os solventes químicos na remoção de gases ácidos em baixas pressões parciais na carga e podem exigir etapas de processamento adicionais. Dependendo dos teores de gases ácidos, um sistema de tratamento híbrido, tal como unidade de solvente físico acoplado com um processo sequestrante de enxofre, pode ser uma escolha melhor do que um único sistema de amina (Mak *et al.*, 2012).

Existem vários processos de solventes físicos comprovados, como *Selexol* (licenciado por UOP), *Fluor Solvent* (licenciado pela Fluor) ou Purisol (por Lurgi). As principais vantagens dos processos de solventes físicos são que a regeneração do solvente pode ser parcialmente conseguida através da redução da pressão na corrente do solvente, o que reduz significativamente a carga de aquecimento para a regeneração. Em alguns processos, como o processo de solvente físico Fluor (Figura. 19), não é necessário aquecimento, pois o solvente é regenerado por *flash* a vácuo

ou por *stripping* com gás tratado ou gases inertes. Quando usado no tratamento de gases a alta pressão, com altos teores de contaminantes, as emissões de gases de efeito estufa de unidades de solventes físicos são significativamente menores do que as unidades de aminas.

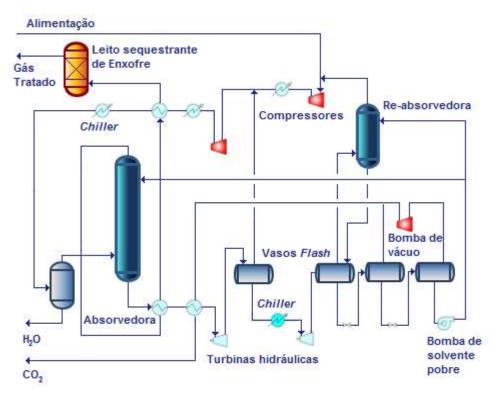


Figura 19. Processo de absorção física com solvente Flúor (Adaptado de Mokhatab et al. 2015).

A principal desvantagem da unidade de absorção com solvente físico é a co-absorção de hidrocarbonetos pesados, o que reduz o poder calorífico do gás tratado. Ao contrário de uma unidade de aminas, onde o projeto do processo é mais simples, os projetos de unidades de solventes físicos são mais complexos. A maioria dos processos de solventes físicos são processos licenciados, portanto, as configurações de processo bem como as condições operacionais variam dependendo do solvente licenciado utilizado. Normalmente, as unidades de solventes físicos requerem equipamentos adicionais, como compressores, trocadores de calor (para circuito de refrigeração), *strippers* e vasos de *flash*. O reciclo de gás reduz as perdas de hidrocarbonetos, que, no entanto, também aumentam a circulação de solvente. Se o gás tratado for usado para *stripping*, o gás de topo da regeneradora pode ser reciclado de volta à torre absorvedora, o que também aumenta a circulação do solvente.

2.5.2.3. Processos com Misturas de Solventes

Processos de solventes mistos usam uma mistura de um solvente químico e físico. Eles são usados para tratar gases com alto teor de componentes ácidos, ao mesmo tempo em que realizam uma grande remoção desses compostos como os processos que utilizam solventes químicos. Até certo ponto, essas características favoráveis os tornam uma boa escolha para muitas aplicações de tratamento de gás natural. O processo Shell *Sulfinol* é um dos processos que utilizam solventes mistos já provados.

2.5.2.4. Processos de remoção de H₂S com Leitos Fixos

Se for necessário ter especificação de H₂S no gás tratado menor que 1 ppm, pode-se usar um leito fixo para remover os compostos de enxofre. Esse tipo de processo tem-se tornado comum, sendo exemplo o denominado PURASPEC, licenciado pela Johnson Matthey. A Clarient também possui um processo similar, e seu produto é denominado ULTRAFAB. PURASPEC já foi usado como unidade de polimento à jusante de uma unidade de tratamento de gás. Quando integrado a uma unidade de solvente físico, como o processo FLUOR Solvente, pode ser usado para tratar uma ampla gama de gases com elevado teor de CO₂ sem o uso de calor, minimizando as emissões de gases de efeito estufa (Mak *et al.*, 2012).

Em comparação com outras opções de processo, o processo com leitos sólidos é caro. No entanto, pode produzir um gás tratado com teores baixos de H₂S que não podem ser economicamente alcançado por outros métodos. Quando usado por si só, o leito sequestrante de H₂S é tipicamente econômico para alimentação com baixo teor de enxofre, tipicamente abaixo de 500 kg/dia. Para o tratamento de correntes com maiores teores de enxofre, o sistema de remoção de enxofre com leito sólido pode ser usado como uma unidade de polimento à jusante de uma unidade de tratamento de gás com outro processo, como por exemplo, com unidade Claus ou Redox.

2.5.3. Desidratação

O gás obtido da Unidade de remoção de Gases Ácidos (AGRU) é alimentado na unidade de secagem de gás para evitar quaisquer problemas potenciais resultantes da condensação de vapor de água e consequente acúmulo de água nos dutos, durante a reinjeção de gás no reservatório ou no escoamento para a malha de venda. Essa etapa do processamento do gás é uma das mais importantes, pois o aparecimento de água líquida nos dutos, sob determinadas condições de pressão e temperatura, leva a problemas tais como corrosão, erosão e bloqueio da área de escoamento pela formação de hidratos, o que pode ocasionar a parada da unidade de produção.

Existem vários métodos de desidratação de gás natural, incluindo absorção, adsorção e resfriamento direto do gás úmido. No entanto, os processos de absorção que utilizam líquidos (em geral, etilenoglicóis) e os processos de adsorção utilizando sólidos (peneiras moleculares, silica-gel e alumina) são os mais comuns. O método de resfriamento direto por expansão ou refrigeração, com injeção de inibidores de hidratos, é mais comum quando se tem por objetivo uma redução moderada do ponto de orvalho de água para escoamento em regiões de clima ameno. Várias outras tecnologias avançadas de desidratação (por exemplo, membranas e processos supersônicos) oferecem algumas vantagens potenciais, particularmente para aplicações offshore devido ao seu design compacto. No entanto, têm aplicação comercial limitada. Existem outros solventes que podem remover tanto hidrocarbonetos pesados como a água, incluindo DPEG e metanol, mas a remoção de água por este tipo de processo é considerada como sendo de caráter secundário e tipicamente não pode ser projetada para um maior grau de retirada de água.

Se a desidratação for necessária apenas para atender à especificação de escoamento por gasoduto, tipicamente uma concentração de água no gás de 4 a 7 lb/MMscf (ou cerca de 80 a 140 ppm), qualquer dos processos acima mencionados pode ser aplicável. No entanto, o processo típico de desidratação com glicol é adequado para atender à especificação de ponto de orvalho de água do gás tratado tão baixa quanto -40° C e é mais econômico do que a tecnologia baseada em peneiras

moleculares. Já os processos de desidratação de gás com peneiras moleculares são geralmente escolhidos para quando se deseja uma desidratação mais profunda, levando a um teor de água estritamente pequeno no gás (menor que 1ppm), para atender às exigências do processo de recuperação de NGL ou produção de GNL, por exemplo.

2.5.3.1. Desidratação de Gás Natural via Absorção com Glicóis

Embora muitos líquidos possuam a capacidade de absorver água do gás natural, para fins de utilização comercial em processos de desidratação, devem possuir as seguintes propriedades:

- A) Possuir alta eficiência de absorção;
- B) Apresentar regeneração fácil e econômica;
- C) Ser Não corrosivo e não tóxico;
- D) Não apresentar nenhum problema operacional, como alta viscosidade quando usado em altas concentrações;
- E) Apresentar absorção mínima de hidrocarbonetos no gás;
- F) Não ser susceptível a sofrer contaminação potencial por gases ácidos.

Os glicóis são os líquidos de absorção mais utilizados para desidratação, pois fornecem as propriedades que atendem aos critérios de aplicação comercial. Vários glicóis são adequados para esta aplicação. As propriedades dos glicóis comumente disponíveis podem ser encontradas nos sites dos fabricantes. As suas vantagens e desvantagens podem ser resumidas da seguinte forma (Campbell, 2004b):

• Monoetilenoglicol (MEG): possui alta pressão de vapor, portanto, são raramente usados em contactoras à temperatura ambiente, devido às perdas do líquido para o gás tratado. Normalmente, é utilizado como inibidor de hidrato uma vez que pode ser recuperado do gás pela separação a temperaturas abaixo da ambiente. É usado na linha de injeção de glicol no trocador a -28,9 °C a fim de minimizar as perdas;

- Dietilenoglicol (DEG): possui igualmente alta pressão de vapor, o que leva a perdas na torre contactora. O fato da temperatura de decomposição ser baixa requer temperatura também baixa na torre regeneradora (entre 157 e 170 °C) e portanto, a pureza atingida no glicol não é alta o suficiente para a maior parte das aplicações;
- Trietilenoglicol (TEG): tem, relativamente, uma pressão de vapor menor em operações abaixo de 50 °C. Pode ser regenerado a cerca de 200 °C, obtendo-se assim uma alta pureza. Um abaixamento do ponto de orvalho em até 65 °C pode ser obtido com uma versão melhorada do processo, como acontece no processo denominado DRIZO.
- Tetraetilenoglicol (TREG): mais caro do que o TEG, mas apresenta menores perdas de glicol a altas temperaturas na torre contactora. Pode ser regenerado entre 200 e 220 °C.

TEG é o glicol mais utilizado na desidratação de gás natural. No projeto do processo de uma unidade de desidratação de gás com TEG, a unidade localizada à montante deve ser considerada, uma vez que a temperatura da corrente de alimentação e o teor de água presente (o grau de saturação da corrente) irão impactar o desempenho da unidade. Para regiões de clima quente, o gás de alimentação deve ser resfriado à temperatura mais baixa possível com água de resfriamento (ou mesmo fluido de refrigeração). Isto é necessário para assegurar que a temperatura do gás esteja, no máximo, na temperatura aceitável para ser alimentado na unidade de TEG.

A Figura 20 mostra o esquema de uma unidade típica de desidratação de gás natural com TEG. Como pode ser visto, o gás natural úmido é alimentado através de um separador de entrada, tipicamente um filtro coalescedor, para remover hidrocarbonetos líquidos e água livre. O gás é então alimentado na base da torre absorvedora, onde qualquer líquido residual é ainda removido. Deve ser notado que hidrocarbonetos líquidos devem ser removidos pois qualquer arraste resultará em incrustações e formação de espuma na torre. O gás, então, flui pela torre em contracorrente com TEG, tipicamente em uma coluna com recheio ou pratos.

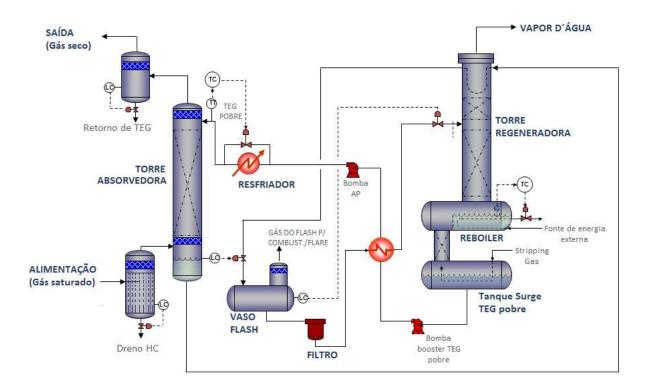


Figura 20. Processo típico de desidratação de Gás Natural com TEG

Normalmente, a quantidade de líquido na bandeja é baixa devido à baixa razão vazão de líquido/vazão de gás. Para evitar uma má distribuição do líquido, recheio estruturado ou pratos valvulados devem ser usados.

O TEG absorverá as moléculas de vapor de água, sendo que o grau de absorção dependente da concentração de glicol pobre e da vazão. Quanto maior a concentração do Glicol após a regeneração, mais desidratado sairá o gás do topo da coluna absorvedora. O TEG não absorverá hidrocarbonetos pesados, no entanto removerá uma parcela significativa (até 20%) dos componentes BTEX. O BTEX é considerado como compostos orgânicos voláteis, que devem ser incinerados para atender aos requisitos de emissões.

O gás natural seco que sai da seção de absorção passa através de um *demister* e às vezes através de um filtro coalescedor para minimizar as perdas de TEG. Devido à vazão de TEG relativamente baixa, não há muita troca de calor sensível. Dessa forma, a temperatura do gás seco é quase igual à temperatura do gás de alimentação.

O glicol rico, que sai pelo fundo da torre absorvedora, é usado para resfriar o topo da torre regeneradora, minimizando o arraste e as perdas de glicol pelos gases que saem do topo desta última torre. O glicol rico tem sua pressão reduzida e então alimenta o vaso flash. O gás obtido do estágio flash pode ser utilizado como gás combustível para a instalação.

O TEG ainda rico é filtrado em filtros de carvão, aquecido adicionalmente trocando calor com a corrente de TEG pobre obtida do fundo da torre regneradora, seguindo para a alimentação desta torre. O sistema de filtragem evita que eventuais produtos de corrosão da tubulação se acumulem na coluna, evitando ainda que hidrocarbonetos venham a formar coque e incrustem o reboiler. O aquecimento no reboiler pode ser feito por um aquecedor a chama ou aquecedor elétrico. Um aquecedor elétrico é preferido, pois evitará problemas de emissão, particularmente em unidades menores. O vapor de água e, eventualmente alguns componentes hidrocarbonetos (principalmente BTEX, se houver), dessorvidos do TEG são ventilados a partir do topo da torre regeneradora.

O glicol seco (pobre) é então resfriado por meio de trocadores de calor, como já mencionados, com o glicol rico; bombeado e resfriado em um último trocador de calor, geralmente utilizando água de resfriamento, e retorna ao topo da torre absorvedora, fechando todo o ciclo.

Existem técnicas de regeneração mais apuradas que podem produzir glicol ainda mais concentrado, visando reduzir ainda mais o ponto de orvalho do gás tratado além do que é obtido com o processo convencional de desidratação com TEG. Ao injetar gás seco (corrente de *stripping gas*) na base do reboiler, reduzindo ainda mais a pressão parcial da água e proporcionando agitação do glicol no reboiler, a concentração de TEG pode ser aumentada de 99,1% para 99,6% em massa. Normalmente, uma coluna com recheio localizada abaixo da seção do reboiler é usada para *stripping* doTEG.

O processo DRIZO (licenciado pela PROSERNAT) é capaz de regenerar o TEG com uma pureza maior do que o processo convencional com *gas stripping*. *Stripping* com solvente pode produzir purezas de glicol muito maiores do que *stripping* com gás e,

conseqüentemente, permite que o processo alcance uma diminuição do ponto de orvalho de água muito maior: diferenças de cerca de 100°C e até maior em alguns casos. O solvente requerido pelo processo DRIZO geralmente é obtido a partir de componentes C₆₊ (BTEX) presente no próprio gás natural e, na maioria dos casos, o processo também capturará alguns hidrocarbonetos condensáveis do TEG.

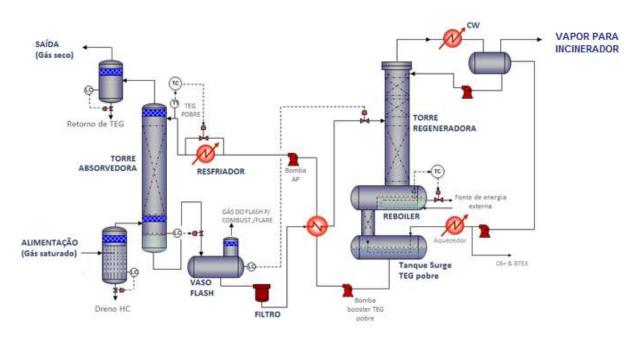


Figura 21. Fluxograma do processo de desidratação DRIZO. BTEX: Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos; CW: água de resfriamento.

As principais vantagens do processo DRIZO são que todos os compostos BTEX são recuperados do regenerador antes de serem enviados para a atmosfera e não é necessário nenhum gás externo para *stripping*. A tecnologia DRIZO pode ser adaptada às unidades de desidratação existentes, que precisam passar por *revamp* para atender aos requisitos de maior pureza de glicol ou para um melhor controle de emissão de BTEX.

Um esquema de fluxo de processo típico para o sistema DRIZO é mostrado na Figura. 21. A principal diferença em relação à unidade de TEG convencional é o processo de separação proprietário no topo da coluna regeneradora, onde o óleo é separado da fase aquosa. A fase aquosa contendo o glicol eventualmente arrastado é direcionada para a regeneradora. A fase composta por hidrocarbonetos é separada, aquecida, filtrada e utilizada como gás de stripping para regeneração de TEG. A pureza do glicol

pobre pode ser controlada ajustando a quantidade de gás de *stripping* e a temperatura de regeneração.

Existem outros processos de regeneração que podem ser usados para melhorar a pureza do glicol, sem o uso de gás de *stripping*. Um é o processo à base de vácuo para reduzir a pressão parcial da água no glicol pobre. A outra abordagem que pode ser aplicada a um sistema de regeneração de glicol para atingir maior pureza é o processo "Coldfinger", que usa um condensador para coletar água / hidrocarbonetos da fase vapor do reboiler e remove-los deste equipamento. O processo Coldfinger pode atingir uma concentração de TEG de aproximadamente 99,96% em peso. O desempenho na especificação do ponto de orvalho de água por vários processos de desidratação com TEG, variando-se o método de regeneração, é mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Desempenho dos diferentes processos de regeneração de Glicol

Processo de Regeneração	Pureza de TEG atingida (%)	Diminuição do Ponto de Orvalho de Água (Δ°C)
Stripping com gás	99,2 – 99, 98	55,6 - 83,3
VÁCUO	99,2 – 99,9	55,6 - 83,3
COLDFINGER	99,96	55,6 - 83,3
DRIZO	99,99+	100 – 122,2

2.5.3.2. Desidratação de Gás Natural com Peneiras Moleculares

Para a recuperação de LGN, as torres desmetanizadora e desetanizadora devem operar a baixas temperaturas. Isso requer que a água seja suficientemente removida para ser evitada a formação de gelo e hidratos nas colunas. Se apenas a recuperação de propano for pretendida, a coluna de fracionamento opera a uma temperatura mais quente, a cerca de -50°C. Nesse caso, o uso de TEG na desidratação, com regeneração pelo método DRIZO, pode ser suficiente. A unidade de TEG é mais compacta do que a unidade de peneiras moleculares e é mais adequada para o projeto de sistemas *offshore*. Entretanto, se a recuperação de etano for pretendida, a desidratação com peneira molecular será necessária (Poe & Mokhatab, 2017).

As peneiras moleculares são a única escolha para a desidratação do gás natural para os padrões de processamento criogênico, pois é a única tecnologia que resulta em um teor de água no gás menor que 0,1 ppm_V ou ponto de orvalho de água absoluto de -100°C. As peneiras moleculares também podem fornecer uma solução para a remoção de dióxido de carbono e compostos de enxofre, tais como sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, COS e outros sulfetos (com exceção do dissulfeto de carbono) de gás natural e LGNs para especificações de saída muito baixas. Esses sólidos adsorventes podem ser utilizados sejam em uma unidade de desidratação única na planta ou como uma unidade de polimento dentro de uma combinação de processos de tratamento de gás.

A unidade de peneiras moleculares pode ser projetada para remover a água a 0,1 ppm_V e a maioria das mercaptanas a 2-3 ppm_V. Quando peneiras moleculares são usadas para remoção de mercaptanas, a água deve ser removida antes do leito de remoção dos compostos sulfurados, mas a remoção de água e mercaptanas pode ser realizada em um único vaso. Nesse caso, as primeiras camadas de peneiras moleculares removem a água e as camadas subsequentes de peneiras moleculares removem as mercaptanas. Geralmente, as peneiras moleculares 4A, 5A e 13X são usadas para a remoção de água, mercaptanas leves e mercaptanas pesadas, respectivamente. Camadas adicionais de adsorventes específicos também podem ser usadas para remover traços de mercúrio e para proteger as peneiras moleculares de *shutdown*s e contaminantes inesperados (Northrop & Sundaram, 2008).

O projeto da unidade de adsorção em peneiras para desidratação e remoção de mercaptanas do gás é baseado em um número de leitos fixos operando em paralelo, em ciclos alternados de adsorção e dessorção, como mostrado na Figura 22. Numa operação típica, são utilizados quatro leitos de peneiras moleculares, com dois vasos adsorvedores operando no ciclo de adsorção ou seja, na secagem do gás, um vaso no ciclo de regeneração por dessorção térmica dos compostos previamente adsorvidos e o quarto vaso em processo de resfriamento para retomar ao ciclo de adsorção seguinte. Cada vaso de peneira molecular está tipicamente no modo de adsorção durante 6 h, seguido de 3 h de aquecimento e 3 h de resfriamento. A cada

12 h, o ciclo retorna ao mesmo ponto e se repete. Esses valores dos tempos dos ciclos de adsorção e regeneração não são fixos. Na verdade dependem da massa de adsorventes carregada em cada vaso, sendo, portanto, uma escolha do projeto. Nas unidades marítimas é comum ver projetos em que o ciclo de adsorção é estabelecido em 12 h, e o ciclo de regeneração (compreendendo aquecimento e resfriamento), em 6 h, totalizando, portanto, 18 h para o ciclo de um vaso retorne ao ponto inicial e se repita.

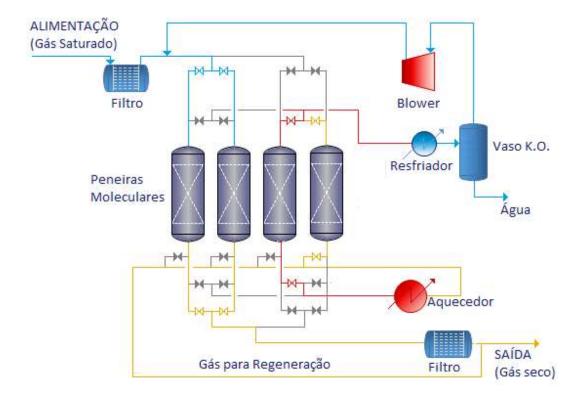


Figura 22 – Unidade típica de desidratação de gás por adsorção em peneiras moleculares.

A operação em forma de ciclos da unidade de peneiras moleculares impõe um estresse sobre o material que constitui a peneira, o que requer a troca do leito a um período que vai de 3 a 5 anos. As condições de operação dos ciclos, tais como vazões, pressões e temperaturas, e condições de regeneração devem ser avaliadas em um modelo dinâmico que pode ser usado para otimizar a operação de desidratação e prolongar a vida útil dos leitos (Mock et al., 2008).

Em plantas onde ocorre a separação de gases ácidos à montante da desidratação, se o solvente utilizado na unidade de remoção de gases ácidos (AGRU) for um

solvente físico ou solvente químico/físico misto, uma porção significativa das mercaptanas pode já ter sido removida, reduzindo assim o requisito de remoção de mercaptanas na peneira molecular. Por outro lado, solventes químicos como *DEA*, *DGA* ou *MDEA* em solução aquosa não absorvem uma quantidade apreciável de hidrocarbonetos pesados e mercaptanas, que devem ser retidos pela unidade de peneira molecular à jusante. Quando as peneiras moleculares são regeneradas, o gás de regeneração úmido, contendo as mercaptanas, é retornado para a entrada da *AGRU*. A concentração de mercaptanas no gás que alimenta a *AGRU* irá aumentar até que a quantidade removida na *AGRU* seja igual à quantidade de mercaptanas que chega.

O processo de desidratação de gás natural por adsorção pode ser realizado por diferentes sólidos adsorventes, desde que apresentem afinidade química ao adsorvato (no caso, moléculas de água) e grande área porosa. Nesse contexto, não somente peneiras moleculares podem ser usadas em vasos de desidratação, mas também Sílica-Gel e Alumina Ativada. A principal diferença entre esses diferentes sólidos adsorventes está na capacidade de remoção das moléculas de água da fase vapor, o que pode mudar de acordo com o grau de umidade presente na corrente gasosa a ser desidratada.

A Figura 23 apresenta um gráfico da capacidade de adsorção de H₂O em função da umidade relativa do gás. Como pode ser visto, a capacidade de adsorção das peneiras moleculares é maior do que a capacidade de adsorção da Sílica-Gel e da Alumina para baixos valores de umidade relativa do gás em contato com o sólido (para umidade relativa até cerca de 37%). Essa característica faz das peneiras moleculares adsorventes especialmente preferíveis quando se deseja um valor bem restrito de umidade no gás tratado. Para esse tipo de adsorvente, no fim do ciclo de adsorção, quando o gás está parcialmente desidratado pelas camadas mais superiores, tem-se a certeza de que as camadas inferiores, ainda bastante ativas, garantirão a obtenção da especificação de umidade. Isso se traduz na diferença de especificação: enquando um vaso carregado com peneira molecular pode especificar a umidade do gás tratado em valores menores que 1 ppm_v, um vaso carregado com Sílica-gel ou Alumina irá garantir valores em torno de 15 ppm_v, não menos que isso.

Entetanto, há que se notar que Sílica-Gel e Alumina têm capacidades de adsorção maiores que peneiras moleculares quando se considera umidades relativas altas para o gás a ser tratado. Isso faz daqueles sólidos bons materiais para estarem posicionados como leito de guarda para as peneiras moleculares, ou seja, em camadas posicionadas acima do leito de peneiras (considerando o sentido do fluxo de gás do topo para a base do vaso). Além do mais, para processos em que não seja necessária uma especificação tão restritiva (menor que 1 ppm_v), Sílica-Gel e Aluminas Ativadas poderão ser empregadas, dando como resultado, leitos ligeiramente menores que os leitos compostos por peneiras moleculares. A requisição de temperatura de regeneração também é menor. As temperaturas de regeneração de Sílica-Gel e Alumina podem ser 50°C menores que as temperaturas de regeneração de peneiras moleculares, dando maior economia ao processo.

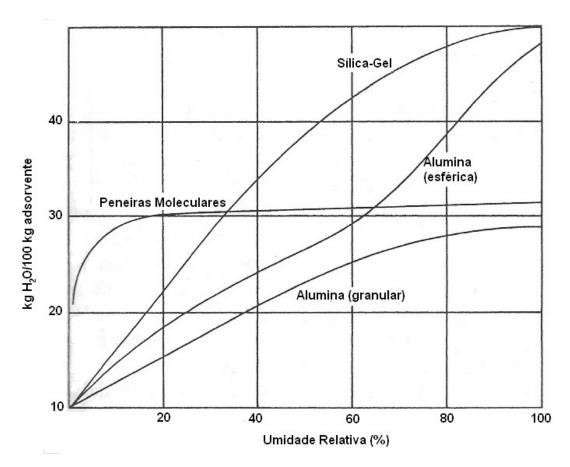


Figura 23. Capacidade de adsorção de diferentes sólidos adsorventes em função da umidade relativa no gás a ser tratado (Adaptado de Campbel 2004).

2.5.4. Especificação de ponto de orvalho de Hidrocarbonetos/Recuperação de LGNs

A recuperação de componentes conhecidos como líquidos de gás natural (LGNs) em gás não só pode ser necessária para o controle do ponto de orvalho de hidrocarbonetos (para evitar a formação de uma fase líquida durante o transporte), mas também produz uma fonte de receita. Independente do incentivo econômico, o gás geralmente deve ser processado para atender às especificações para tranporte de forma segura e para combustão. Portanto, a lucratividade de recuperação de LGNs não é o único fator na determinação do grau de extração de LGNs.

A unidade de recuperação LGNs pode ser projetada para recuperação de propano ou recuperação de etano. Para flexibilidade operacional, o processo de recuperação de LGNs pode ser projetado para recuperação de etano ou rejeição de etano quando as margens são baixas. Outra alternativa é projetar a unidade para recuperação de propano que pode também ser operada com recuperação de etano. Mais detalhes sobre os vários processos de recuperação de LGNs são discutidos a seguir.

2.5.4.1. Absorção Refrigerada (com óleo)

O processo de absorção refrigerada, que utiliza uma corrente de óleo para absorção de LGNs, foi desenvolvido no início da década de 1910 e foi utilizado exclusivamente até a década de 1970. A unidade de absorção usa um óleo pobre para absorver os componentes C3+, seguido de uma torre desetanizadora e uma coluna para regenerar o óleo rico. Produtos como propano e butano podem ser obtidos. O esquema de processo típico de absorção refrigerada é mostrado na Figura 24.

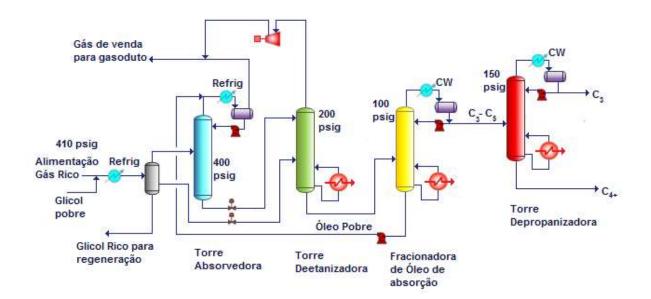


Figura 24. Processo típico de absorção refrigerada (Refrig: refrigerante; CW: água de resfriamento) (Adaptado de Campbel 2004).

Para permitir que a unidade funcione a baixas temperaturas, o gás de alimentação deve ser injetado com solução de etilenoglicol (caso não tenha sido previamente desidratado) para evitar a formação de hidratos nos permutadores de calor. O gás de alimentação é resfriado por refrigeração com propano e separado num separador frio, tipicamente a cerca de -17°C. O líquido separado é enviado para a torre deetanizadora, enquanto o vapor separado é encaminhado para a torre absorvedora operando a cerca de 400 psig (2758 kPa). O óleo pobre refrigerado é usado para absorver os componentes C3 + do gás de alimentação, produzindo um gás residual e um produto de fundo rico em propano, que é enviado à torre desetanizadora. Esta torre opera a uma pressão mais baixa, tipicamente a 200 psig (1379 kPa), produzindo um gás rico em etano e metano e um produto de fundo contituído pelo óleo rico contendo os componentes C3+.

O produto de topo da torre desetanizadora é comprimido para o gasoduto do gás para venda ou usado como gás combustível. O produto de fundo é ainda processado em uma terceira torre, que gera o óleo pobre para ser reciclado de volta à torre absorvedora e um destilado de topo com os componentes C3-C5. Esta última corrente pode ser fracionada em uma torre depropanizadora, que produz como produto de topo o propano e como produto de fundo, C4+.

Um processo típico de absorção refrigerada pode atingir 50 a 60% de recuperação de propano, dependendo da composição do gás de alimentação. Devido à grande quantidade de equipamentos e à complexidade do processo, os processos de absorção refrigerada não são competitivos em relação às plantas baseadas em expansão e raramente são usados hoje em dia.

2.5.4.2. Processo Joule-Thompson

Se a alimentação estiver disponível a uma alta pressão ou a pressão supercrítica, a própria pressão do gás produzido pode ser usada para gerar resfriamento pela expansão isentálpica através de uma válvula, processo conhecido como Joule-Thompson. À temperatura ambiente, todos os gases exceto hidrogênio, hélio e neônio resfriam-se sob a expansão Joule-Thompson (JT). O efeito do resfriamento causará a condensação de hidrocarbonetos pesados, gerando um esquema de processamento conforme pode ser visto na Figura 25. Se o gás não estiver isento de água, a injeção de glicol é normalmente necessária para evitar a formação de hidratos. Alternativamente, o gás de alimentação pode ser seco usando o sistema de desidratação com TEG.

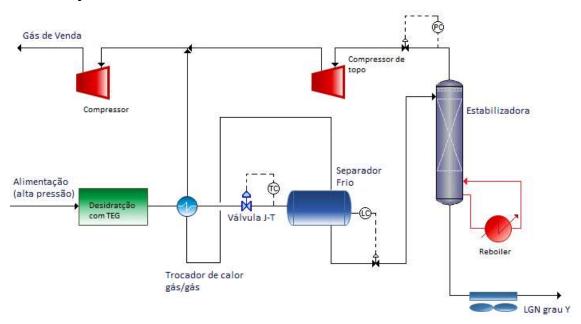


Figura 25. Processo típico de especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos usando válvula Joule-Thompson (Adaptado de Campbel 2004).

Conforme mostrado na Figura. 25, o gás seco da unidade de desidratação com TEG é previamente resfriado com o vapor obtido do separador frio, em um trocador de calor casco e tubo gás / gás. O gás refrigerado tem sua pressão reduzida usando uma válvula Joule-Thomson (JT), produzindo um condensado líquido no separador frio.

A pressão do separador frio normalmente é mantida entre 4136 e 4826 kPa, dependendo da composição do gás de alimentação. Uma alta pressão neste separador reduzirá a potência necessária de recompressão e, por consequência, o custo operacional da planta. No entanto, a alta pressão também torna a separação de fases mais difícil, exigindo um separador maior. Para fins práticos, a pressão do separador deve permanecer em 10 a 20% abaixo da pressão crítica da mistura de gás.

O líquido do separador frio é posteriormente processado em uma torre estabilizadora, que separa metano do LGN, sendo a corrente de metano recomprimida para o gasoduto de venda. A torre estabilizadora é aquecida com vapor ou um meio de calor para produzir um LGN de grau Y, que deve atender às especificações da Tabela 3. Esta torre geralmente opera entre 689 e 1379 kPa. A pressão da estabilizadora é selecionada com base na composição líquida de LGN. É desejável operar a uma pressão mais alta possível para minimizar o custo de compressão do gás. No entanto, a alta pressão também aumenta a temperatura do ponto de bolha do produto de fundo da estabilizadora, que exige um reboiler maior ou também pode resultar em degradação térmica. Portanto, a pressão da estabilizadora deve ser otimizada para minimizar a compressão enquanto mantém um permutador *reboiler* de tamanho razoável.

Em muitas unidades de especificação de ponto de orvalho, os processos JT são os mais comuns. Eles podem ser adquiridos como unidades padronizadas, de baixo custo. Com uma queda de pressão adequada, podem ser produzidas temperaturas relativamente baixas e ainda suficientes para atingir a especificação do ponto de orvalho de hidrocarbonetos do gás e deixá-lo adequado para venda.

2.5.4.3. Processos com Refrigeração a Propano

Se o gás de alimentação for fornecido com baixas pressões, não haverá pressão suficiente para operar um processo JT. Nessa situação, o gás de alimentação pode ser refrigerado usando refrigeração com propano. A configuração do processo, como mostrada na Figura 26, é semelhante ao processo JT com a exceção de que a válvula JT é substituída por um trocador de calor que faz parte de um circuito fechado de refrigeração, onde o principal fluido é o propano. É utilizado um trocador de calor do tipo *kettle*, onde o propano líquido e refrigerado, é alimentado pelo lado do casco do trocador. Ao se evaporar no casco, o propano absorve calor latente da corrente de gás natural que escoa pelos tubos, trazendo como resultado os hidrocarbonetos pesados serem condensados pelo resfriamento experimentado pelo gás. O nível de líquido no trocador *kettle* pode variar para controlar a temperatura do separador frio que vem à juzante e para onde escoa o gás natural resfriado, onde ocorrerá a separação dos hidrocarbonetos líquidos formados do gás residual.

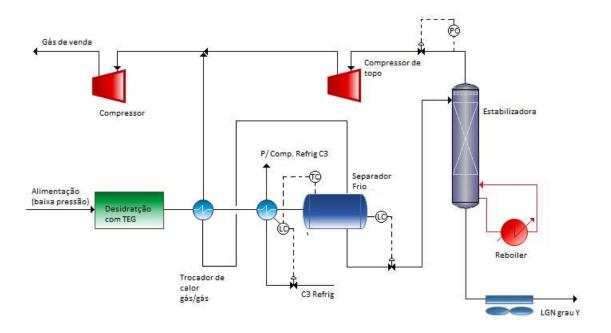


Figura 26. Esquema de processo de especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos utilizando refrigeração com circuito de propano (Adaptado de Campbel 2004).

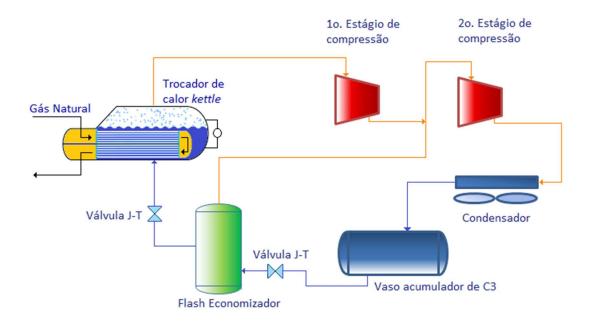


Figura 27. Circuito de propano para refrigeração (Adaptado de Campbel 2004).

O esquema típico do circuito de refrigerante com propano pode ser visto na Figura 7. A partir da vaporização no trocador *kettle*, o propano é comprimido, por exemplo atingindo a pressão de 1750 kPa, pressão na qual pode ser condensado a 50°C, o que pode ser atingido em um resfriador a ar ambiente. O propano líquido é acumulado em um vaso e a partir da expansão em uma válvula JT, pode atingir uma temperatura de cerca de -35°C para uma pressão ligeiramente acima da atmosférica, por exemplo a 140 kPa. Por consequência, uma parte do propano vaporiza durante o processo de expansão. Como interessa mais a fração líquida de C₃ para resfriar a corrente de gás natural, pois o calor latente na vaporização do C₃ terá maior poder de refrigeração do que o calor sensível do vapor resfriado que será aquecido, a expansão na Válvula JT pode ser feita em duas etapas. Entre uma etapa e outra de expansão, o vapor de C3 gerado na primeira expansão pode ser separado, em vaso chamado *Flash* economizador, e direcionado para a sucção do 2º estágio de compressão, gerando economias no gasto de compressão do circuito (Campbell 2004).

2.5.4.4. Recuperação de LGNs com Turboexpansão

O termo "Turboexpansor" refere-se a uma máquina expansora/compressora como uma única unidade. Consiste em dois componentes primários, a turbina de expansão com fluxo de entrada radial e um compressor centrífugo, integrados em uma única montagem compatilhando o mesmo eixo. A turbina de expansão é o componente de potência e o compressor é o componente acionado.

Nos processos criogênicos de recuperação de LGNs, o turboexpansor desempenha duas funções diferentes, mas complementares. A principal função é refrigerar a corrente que alimenta a unidade. Isso é atingido na extremidade da turbina que expande o gás isentropicamente, extraindo dele a entalpia, fazendo com que ocorra o abaixamento da temperatura. A outra função é usar a energia extraída para girar o eixo e conduzir a extremidade do compressor do turbocompressor, que então, tem a função de recomprimir o gás residual.

A primeira unidade turboexpansora foi construída em 1964 para recuperação de LGN na cidade de San Antonio, Texas. O gás era fornecido a uma pressão de 4826 kPa, tendo a pressão reduzida para cerca de 2068 kPa antes que fosse alimentado na torre demetanizadora. Metanol era injetado na unidade para inibir a formação de hidratos. Até então, a recuperação de GLP era feita, principalmente, por absorção refrigerada.

A primeira patente do processo de turboexpansão foi emitida para Bucklin (Fluor) em 1966. O esquema de processo é mostrado na Figura 28. O conceito era usar um turboexpansor para gerar refrigeração em vez da válvula JT, que é um método de resfriamento menos eficiente. O gás de alimentação é pré-resfriado pela corrente de topo da torre desmetanizadora, sendo a corrente de líquido que se forma, separada em um vaso frio a alta pressão (*HP*). O vapor separado tem a pressão reduzida (pelo lado do expansor) no turboexpansor e é alimentado na parte superior da torre desmetanizadora, assumindo então a função de corrente de refluxo. O líquido separado no vaso *HP* passa por válvula de expansão e segue para o separador frio a baixa pressão (*LP*). O líquido separado deste último vaso é adicionalmente expandido e usado também para pré-resfriar o gás de alimentação antes de ser

alimentado em uma parte inferior da torre desmetanizadora. O produto do fundo da torre é aquecido com vapor para controlar o teor de metano, e assim, obter LGN de grau Y (conforme Tabela 3). A corrente de topo da torre desmetanizadora, após união com o vapor obtido do vaso frio *LP*, pré-resfria a corrente de alimentação da unidade e, após compressão pelo lado compressor do turboexpansor (aproveitando portando a energia obtida da expansão experimentada pelo gás no lado do expansor), segue para o gasoduto de exportação de gás natural, tendo como destino ao mercado consumidor.

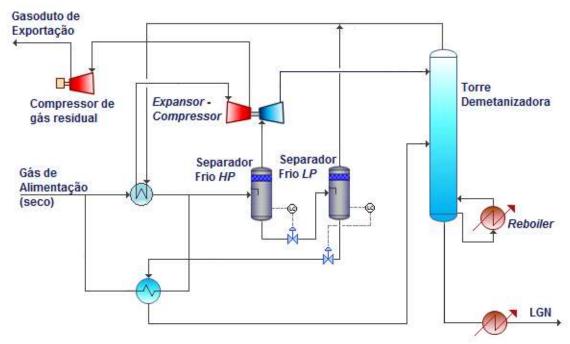


Figura 28. Fluxograma típico do primeiro processo de recuperação de LGN com turboexpansão (Bucklin, 1966) (Adaptado de Campbel 2004).

As unidades anteriores de recuperação de LGN não tiveram os benefícios do permutador de calor a placas compacto e soldado, tendo alumínio como material de construção (compact brazed aluminum heat exchanger), e exigiram vários permutadores de calor casco e tubo para atingir os níveis necessários de refrigeração. Mesmo com um extenso esquema de integração energética, a alta recuperação de LGN não podia ser alcançada. Outra limitação dos projetos de turboexpansores anteriores era a baixa taxa de expansão, que exigia dois expansores operando em série para alcançar uma alta taxa de expansão. Uma maior taxa de expansão geraria mais refrigeração, o que era necessário para a alta recuperação de LGN.

O esquema de fluxo de processo de uma unidade de recuperação de LGN típica de turboexpansor construída já na década de 1970 é mostrado na Figura 29. O processo usa dois conjuntos de expansores-compressores que funcionam em série e vários separadores para produzir vários fluxos de líquidos que são alimentados em diferentes locais na torre demetanizadora. O processo também requer refrigeração a propano para complementar a refrigeração do gás de alimentação. O processo de recuperação de LGN poderia atingir cerca de 70% de recuperação de etano e normalmente era baseado em uma alimentação gás relativamente rico, em cerca de 6550 kPa. A maioria dessas plantas de recuperação de LGN ainda estão operando, mas processam um gás mais pobre, à medida que ocorre uma depleção do reservatório. O gás mais pobre tem um impacto no nível de recuperação de LGN. As áreas de troca térmica dos permutadores de calor não são mais adequadas, e os expansores começam a operar com menor eficiência. Consequentemente, a recuperação de etano cai para cerca de 55%.

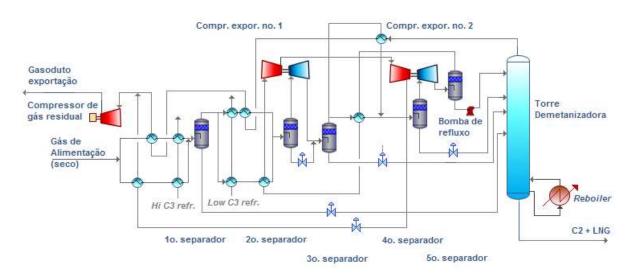


Figura 29. Fluxograma típico de unidades de recuperação de LGN com turboexpansor (Adaptado de Campbel 2004).

As principais contribuições para o sucesso das plantas de recuperação de LGN de hoje são os turboexpansores e os trocadores de alumínio a placas. A aplicação de turboexpansores na indústria do gás natural começou no início da década de 1960, sendo seguida pelo desenvolvimento e aplicação dos trocadores de alumínio a placas. Configurações mais modernas, como a que pode ser vista na Figura 30, se baseiam em turboexpansores, trocadores de alumínio a placas e diversas correntes

de refluxo, contendo outras variações como o número de colunas. Tipicamente, na Figura 30 é mostrado o processo com duas colunas, na qual a primeira atua como uma coluna absorvedora, recuperando a maior parte dos componentes que fazem parte do LGN, e a segunda funciona como torre demetanizadora, quando o objetivo da planta é a maior recuperação de etano, ou deetanizadora, quando o objetivo da planta passa a ser uma maior recuperação de propano.

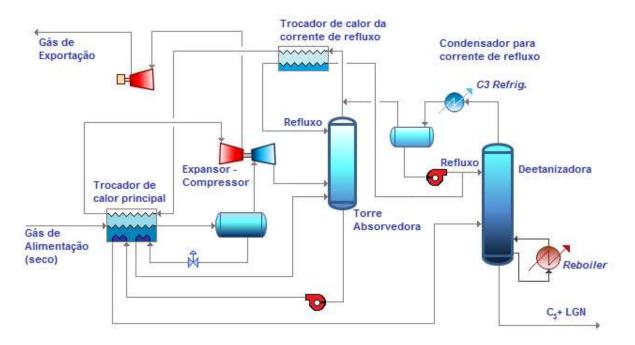


Figura 30. Processo de Recuperação de LGN com duas colunas e Refluxos, utilizando turboexpansão (Mak, 2005) (Adaptado de Campbel 2004).

2.5.5. Processos de Separação com Membranas

Um módulo de separação por membranas constitui-se em um sistema de permeação de espécies pela barreira física definida por uma membrana fina e densa (*skin-dense*), gerando duas correntes, conhecidas como retido e permeado (Figura 31). O princípio físico utilizado é conhecido como permeação em membranas. As membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria entre duas fases, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de massa ou de espécies químicas presentes nas fases, tendo como forças motrizes os gradientes dos potenciais químico e elétrico. Estes contemplam as principais forças envolvidas, ou seja, gradientes de pressão, concentração, temperatura ou elétrico.

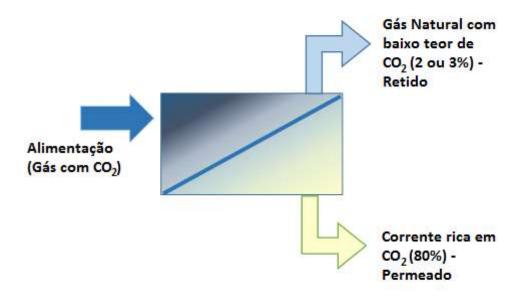


Figura 31. Representação de processo de remoção de CO₂ de gás natural via permeação em membranas.

As membranas permitem a separação de diferentes moléculas baseadas nas diferenças de permeabilidade dos componente no material. As moléculas se dissolvem e difundem através das membranas em velocidades diferentes, o que permite a separação. Como exemplo, pode-se citar o gás carbônico (CO₂) e o metano (CH₄): o primeiro permeia a membrana aproximadamente 30 vezes mais que o segundo. As diferentes pressões parciais dessas espécies fornecem a força motriz para o transporte e, como a mistura gasosa flui ao longo da superfície das membranas; os componentes que possuem uma maior permeabilidade passam preferencialmente através da membrana, deixando para trás os demais componentes. Trata-se de um processo bastante atrativo para uso *offshore*, dada a sua simplicidade de operação e manutenção (não possui partes móveis); robustez e custos atrativos, especialmente em correntes com alto teor de CO₂.

Em se tratando de separação de gases, algumas características principais devem ser avaliadas como a composição e a afinidade química com as membranas, sendo estas determinantes na permeabilidade e, por consequência, na seletividade.

O fluxo (J) através de uma membrana, de modo simplificado, pode ser entendido como:

$$J = \frac{P_i \cdot \Delta P}{l} \tag{1}$$

Onde:

 P_i : Permeabilidade do componente i;

ΔP: Queda de pressão através da membrana

l: Espessura da membrana

Definida também como coeficiente de permeabilidade (P_i), o produto do fluxo de gás que permeia a membrana dividido pela diferença de pressão que há através da mesma, e ainda levando em consideração a espessura da membrana, é resultante da multiplicação da solubilidade (S) pela difusividade (D). A seletividade de um determinado componente , em condições ideais, é então dada pela relação entre os coeficientes de permeabilidade entre os componentes em questão, como na Eq. (2).

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{S_A}{S_B}\right) \left(\frac{D_A}{D_B}\right) \tag{2}$$

Onde

 $\alpha_{A_{/_R}}$: Seletividade do componente A em relação a B

 P_i : Permeabilidade do componente i na membrana

 S_i : Solubilidade do componente i na membrana

 D_i : Difusividade do componente i na membrana

A corrente que não permeia a membrana é conhecida como retido. No caso da aplicação na separação de CO₂ de gás natural, é uma corrente pobre em CO₂ e rica em hidrocarbonetos, principalmente em CH₄ e nos hidrocarbonetos mais leves, uma vez que a entrada das membranas deverá ter um ponto de orvalho de hidrocarbonetos especificado (geralmente, em 10°C a 5000 kPa). A corrente retido segue para compressão para ser exportada, já que poderá ter a especificação para o teor de CO₂ (menor que 3%) atingida. Parte ainda do retido pode ser usado para gerar energia na própria unidade de produção, sendo direcionado para turbogeradores. Grande parte do CO₂ que permeia a membrana, bem como uma parcela de CH₄, gera uma corrente rica em CO₂, tipicamente na faixa de 80% deste componente ácido, conhecida como

permeado, a qual pode ser direcionada para reinjeção no reservatório para fins de EOR.

As membranas de permeação de CO₂ são tipicamente feitas com polímeros vítreos, que apresentam alta seletividade ao CO₂. Um exemplo de polímero utilizado nessas membranas é o acetato de celulose, embora possam ser usadas as poliimidas.

Na atualidade, polímeros são os materiais dominantes em membranas para separação de gases, devido à facilidade de síntese utilizando morfologias assimétricas, resultando na obtenção de módulos de membranas de alto fluxo, adequados para aplicações de grande escala. Vários módulos de membranas poliméricas foram comercializados até a presente data. No entanto, devido ao desempenho dos materiais poliméricos existentes, aliado a deficientes estabilidades química e térmica, e ainda efeitos de plastificação acentuada (perda de desempenho causada por modificações na estrutura do polímero, em consequência, por exemplo, de fugacidade ou pressão parcial de CO₂ acima do limite), seu uso nas aplicações de separação de gases ainda é limitado (Kim and Lee, 2013).

O coeficiente de solubilidade está relacionado com a afinidade entre um gás e a membrana polimérica, e isso influencia a permeabilidade e seletividade de membranas de polímeros elastoméricos, que geralmente têm uma baixa seletividade difusional. Separar gases controlando a solubilidade do gás em membranas poliméricas é uma maneira atraente para melhorar a separação de CO₂, uma vez que as membranas constituídas de polímeros elastoméricos geralmente têm alta solubilidade de CO₂ relativamente a hidrocarbonetos e, portanto, uma alta solubilidade diferencial – seletividade. Entre os polímeros elastoméricos, os polímeros à base PEO (poly ethylene oxide ou poli-óxido de etileno) foram desenvolvidos para melhorar a solubilidade de CO₂ (Kim and Lee 2013). PEO tem ligações éter que geralmente possuem fortes interações químicas com o CO₂, resultando em um alto coeficiente de solubilidade. No entanto, as membranas PEO possuem propriedades que reduzem a permeação de gás e desempenho de separação. Assim sendo, PEOs reticulados (crosslinked PEOs - XLPEOs) foram investigados para evitar a cristalização e aumentar a permeabilidade ao CO₂. Eles mostraram uma

permeabilidade ao CO_2 de 420 barrer [1 barrer = 3,35.10⁻¹⁶ mol.m/(m² s Pa)], com uma seletividade CO_2/CH_4 de 18 a 35°C e 10 atm.

Outro aspecto importante trata da difusividade. A difusividade do gás e a seletividade de difusão em membranas poliméricas são especialmente regidos pela rigidez da cadeia e pelo volume livre nas estruturas poliméricas, entre outros fenômenos. Em particular, membranas de polímero vítreo tendem a apresentar vazões de difusão baixos, porque ocorre a difusão do gás através destes espaços entre as cadeias poliméricas, conhecidos como elementos de volume livre ou cavidades. Polímeros vítreos típicos são conhecidos por serem materiais com pequenos elementos de volume livre devido à estrutura rígida que possuem. Entretanto, alguns polímeros vítreos com volumes livres relativamente adequados, como poliimida (PI), acetato de celulose (CA) e polissulfona (PSf) foram desenvolvidos para a separação de gases nas últimas três décadas, por possuírem permeabilidade e seletividade adequadas à separação de gases.

Há ainda esforços para se produzir outros materiais para a fabricação de membranas, tais como a aplicação de materiais cerâmicos para produzir membranas cerâmicas. Apesar de membranas poliméricas serem amplamente adotadas para a separação de CO₂ de gás natural para a produção de correntes para injeção em poços objetivando EOR, o desempenho é ainda deficiente em termos de seletividade de CO₂ e durabilidade da membrana, que são reconhecidos como questões técnicas de grande relevância. Por causa da baixa seletividade de CO₂ sobre hidrocarbonetos e outros gases, a corrente de CO₂ produzida pela membrana polimérica muitas vezes contém CH₄ e/ou N₂ em certa medida. Isso pode causar diminuição na recuperação incremental de óleo por CO₂ injetado para EOR devido à redução da miscibilidade de CO₂ com o óleo. Além disso, tais impurezas exigem potência extra de compressão e diminuem a eficiência do sistema de compressão de CO₂ (Okazaki *et al* 2019).

Okazaki *et al* reportam sucesso na fabricação de membranas cerâmicas, constituídas basicamente por zeólita DDR. Essa estrutura de poros elípticos de tamanho 0,36 nm por 0,44 nm, apresenta poros que são maiores que o diâmetro cinético de CO₂ (0,33 nm) e menores que CH₄ (0,38 nm). Portanto, ao estar em contato com a mistura CO₂-

CH₄, as moléculas de CO₂ atravessam preferencialmente a membrana, o que permite uma separação eficaz dos componentes. Estes autores conseguiram produzir a membrana em escala de laboratório e em escala industrial, uma estrutura monolítica cilíndrica, de 180 mm de diâmetro, 1000 mm de comprimento, tendo uma área superficial de 12 m². A tabela 5 apresenta os dados dimensionais das membranas preparadas em escala de laboratório e em maior escala, que podem ser vistas na Figura 32.

Tabela 5. Dados dimensionais da membrana cerâmica.

Membrana		Escala de Laboratório	Escala Industrial
Diâmetro externo	mm	30	180
Comprimento	mm	160	1000
Número de Canais	-	30	1600
Área Superficial	m ²	0,036	12

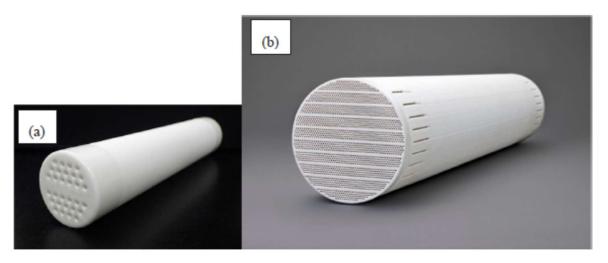


Figura 32. Fotos da membrana zeolítica DDR em escala de laboratório (a) e em escala industrial (b) (Adaptado de Okazaki et al 2019).

Segundo os testes realizados em laboratório, a permeabilidade ao CO₂ dessas membranas cerâmicas alcançou 6,6 x 10⁻¹³ mol.m/(m². s. Pa) ou 1973 Barrer, para uma pressão de entrada de 31 bar, a 44°C e alimentações contendo misturas de CO₂ (61 a 67% mol.) e CH₄ (39 a 31% mol.). Quando a pressão de entrada foi elevada para 80 bar, a permeabilidade ao CO₂ decresceu para 1154 Barrer (3,9 x 10⁻¹³

mol.m/m².s.Pa). As diferenças de pressão trans-membrana variaram de 25 a 70 bar. Por outro lado, a permeabilidade do CH₄ foi quase independente da pressão de alimentação. Isso pode ser atribuído à maior afinidade de adsorção de CO₂ na zeólita DDR do que CH₄, bem como a maior mobilidade do CO₂ através dos pequenos poros. O fator de separação de CO₂/CH₄ também diminuiu com o aumento da pressão de alimentação, mas ainda era de 90 em pressão elevada. Para efeitos de comparação, a membrana de polímero convencional, como a membrana de acetato de celulose, que é mais amplamente aplicada na separação de CO₂ para EOR em projetos de larga escala, apresenta significativamente menos seletividade CO₂/CH₄, estando na faixa de 12–21. Além disso, a permeabilidade ao CO₂ é inferior a 10 Barrer (Baciocchi *et al* 2016).

Embora membranas cerâmicas sejam promissoras em termos de desempenho e durabilidade, o seu uso para a separação CO₂/CH₄ em escala industrial ainda se encontra em fase de desenvolvimento e, portanto, sua aplicação, ainda é bem limitada.

2.5.6. Separação Supersônica

2.5.6.1. Introdução à Tecnologia de Separação Supersônica

A tecnologia de separadores supersônicos (SS), comercializada no mundo por duas empresas de base tecnológica, uma holandesa e outra russa, sob as respectivas marcas Twister e 3S (*SuperSonic Separator*), baseia-se em um mecanismo que combina aerodinâmica, termodinâmica e dinâmica de fluidos, para condensar e remover água e hidrocarbonetos pesados do gás natural. Baseia-se no conceito de que a condensação e a separação à velocidade supersônica reduzem o tempo de residência para milisegundos, não permitindo tempo suficiente para a formação de hidratos.

O separador supersônico (SS) é uma combinação única de expansão, separação gáslíquido ciclônica e etapas de processo de recompressão em um dispositivo tubular compacto e estático. Foi identificado potencial significativo para o futuro da tecnologia supersônica para outras aplicações de processamento de gás, incluindo extração profunda de GLP, remoção bulk de CO₂ e H₂S, remoção de mercúrio e processamento de gás submarino (Mokhatab and Poe, 2015). De acordo com a empresa Twister B.V., que comercializa o Twister, o SS induz uma queda de temperatura em 50°C, no ponto onde ocorre a separação. Em uma típica aplicação, pode-se separar H₂S a -50°C e uma quantidade *bulk* de CO₂ a -70°C, o que pode ser atingido diminuindo-se a temperatura de entrada até o valor necessário (Cottril 2012).

O SS tem termodinâmica semelhante a um turboexpansor, que transforma pressão em potência de eixo. Portanto, o SS atinge uma queda de temperatura semelhante ao transformar energia potencial (relativa à pressão) em energia cinética (isto é, relativa à velocidade supersônica). O tubo é o coração do sistema supersônico que combina o resfriamento adiabático, no qual nenhum calor entra ou sai do sistema, com separação ciclônica em um único dispositivo compacto. A Figura 33a detalha a seção transversal e os principais elementos do projeto do tubo. Como pode ser observado, o resfriamento adiabático é alcançado em um bocal Laval - um tubo venturi em forma aerodinâmica - que é usado para expandir o gás de alimentação saturado até atingir a velocidade supersônica, resultando em baixa temperatura e pressão. Isso resulta na formação de uma névoa de gotículas de água e hidrocarbonetos condensados. As pequenas gotículas de líquido dispersas, formadas durante a expansão adiabática são separadas usando uma seção ciclônica como resultado de intensas forças centrífugas exercidas sobre o fluxo turbulento e rotativo, removidas do fluxo seco com eficiência de separação significativamente alta. A corrente líquida contém ainda gás residual, que será removido em um vaso compacto à jusante do tubo e será recombinado com a corrente de gás seco (como mostrado na Figura 33 b). O SS é um processo de separação a baixa temperatura, para o qual o desempenho pode ser otimizado pelo resfriamento da corrente de entrada. O separador de entrada, à montante dos tubos supersônicos é projetado para remover líquidos produzidos e evitar o carregamento de slugs e sólidos.

O tempo de residência dentro do separador supersônico é de apenas milisegundos, permitindo que os hidratos não tenham tempo para se formar e evitando a necessidade de produtos químicos para inibição de formação de hidratos. A

simplicidade e a confiabilidade de um dispositivo estático, sem peças rotativas que funcionam sem produtos químicos, garantem facilidades simples, seguras e com alta disponibilidade, adequadas para operações não tripuladas em ambientes difíceis e / ou offshore.

A tecnologia Twister foi desenvolvida em 1998 para controle de ponto de orvalho de hidrocarbonetos para aplicação *offshore*. A experiência comercial atual são duas unidades de separação Twister instaladas na plataforma Petronas / Sarawak na Malásia, e uma unidade em terra na Nigéria, para especificação de gás combustível para alimentação de termelétricas.

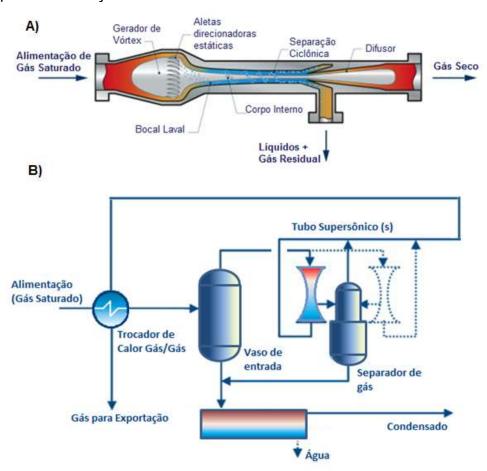


Figura 33. A) seção transversal do separador supersônico. B) processo com separador supersônico para tratar gás natural (Melo & Shiguematsu, 2010).

A Figura 34 apresenta esboços da Geometria SS com perfis de diâmetros retilineares.

O Número Mach (Ma) descreve o escoamento compressível monofásico ou multifásico ao longo do SS:

- (i) o fluxo é subsônico através da seção convergente (Ma<1);
- (ii) igual à velocidade do som na garganta do bocal (Ma=1);
- (iii) supersônico através da seção divergente (Ma>1) até a frente de choque normal, que deve ser precedida por coletores de condensados L+W; e
- (iv) fluxo subsônico pós-choque de gás pobre através do difusor divergente.

Uma característica do SS é que o fluxo supersônico compressível configura uma condição metaestável sob pressões de descarga mais altas (relativas às pressões na seção divergente). Consequentemente, o escoamento supersônico torna-se gradualmente mais instável à jusante da garganta, à medida que cresce a diferença de pressão relativamente à descarga do SS, acabando por provocar o choque normal. Tal transição repentina e irreversível quebra o fluxo supersônico em subsônico, aumentando a entropia, pressão e temperatura, sob conservação de massa, energia e momento. Portanto, o condensado L+W formado na expansão SS deve ser coletado à montante do choque normal, caso contrário, sua revaporização através do choque destruirá a separação. Como visto na Figura 34, o difusor é geometricamente um prolongamento da seção divergente após o choque. Como o fluxo compressível no difusor é subsônico, o gás tratado é desacelerado, ganhando pressão e temperatura até à saída do SS.

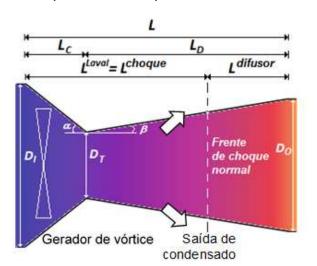


Figura 34. Geometria do separador supersônico (Adaptado de Melo et al 2019).

A tecnologia SS já foi investigada para desidratação simultaneamente com hidrocarbonetos pesados do gás natural (Machado *et al.*, 2012; e Arinelli *et al.*, 2017), enquanto estudos sobre SS realizando apenas especificação de ponto de orvalho de

hidrocarbonetos (HCDPA – *Hydrocarbon Dewpoint Adjustment*) de gás natural são muito mais comuns, pois não há necessidade de modelar Equilíbrio Líquido-Vapor-Água (ELVA) ao longo do caminho do fluxo neste caso (Cao e Yang, 2015; Castier, 2016). Como apontado em *Arinelli et al.* (2017), quando usado para especificação de ponto de orvalho de água (WDPA – *Water DewPoint Adjustment*), as unidades SS devem descarregar o condensado (L+W) frio em um separador LTX (Low Temperature Extractor) aquecido para evitar hidratos. Uma modelagem completa e abrangente das operações SS e LTX para processar WDPA e HCDPA de gás natural produzido é fornecida em Arinelli *et al.* (2017), enquanto a modelagem necessária e acessória da velocidade multifásica do som neste modelo SS é fornecida em Medeiros *et al.* (2017).

As principais vantagens comparativas do SS contra processos convencionais - como HCDPA via *Joule-Thompson Expansion* (JTE) e WDPA via absorção de glicol - são baixa área, modularidade, melhor eficiência de separação, menor perda de carga e menor necessidade de energia para recompressão de gás pobre para um dado HCDPA. Isto é, o SS produz gás especificado de melhor qualidade para a mesma perda de carga ou apenas gás de melhor qualidade com menor perda de carga e demanda de potência.

Separadores Supersônicos (SS) apresentam também importantes vantagens para utilização embarcada em plataformas *offshore* para tratar gás natural rico em CO₂, tais como: a alta modularidade, relativo baixo custo de capital, baixo uso de espaço, inexistência de partes móveis ou sujeitas a desgaste e possibilidade de ser utilizado para remover CO₂ como analisado em (Arinelli *et al.*, 2017). A utilização da operação SS, tanto para WDPA, HCDPA, bem como remoção de CO₂ de gás natural rico em CO₂ são objetos importantes considerados nesta Pesquisa DSc e tomarão como base os resultados já obtidos em Arinelli et al. (2017) com respeito à modelagem e inclusão em fluxogramas de simulação de plantas de processamento de gás natural em simulador HYSYS (Arinelli *et al.*, 2017).

2.5.6.2. Desenvolvimentos e Aplicações da Tecnologia Supersônica

Recentemente, a Petronas anunciou um acordo com a Twister BV para desenvolver um processo SS de separação de CO₂ para gás ultra-rico em CO₂ para o campo de gás offshore K5 (% CO2 ≈ 70%) em Sarawak, Indonésia (*TheStar*, 2014). Samawe et al. (2014) investigou a aplicação de SS para a captura de CO₂, para alimentação contendo 70% de CO₂, por meio de um protótipo de SS para testes e modelagem utilizando dinâmica de fluidos computacional (CFD). Mas em seu trabalho, a redução de CO₂ observada foi realmente muito baixa: apenas 2,1%.

Imaev et al. (2014) propuseram um novo processo de baixa temperatura utilizando 3S (Separador Supersônico comercializado pela empresa russa ENGO) para redução de CO₂ de gás natural ultra-rico em CO₂ (Figura 35), para teores de entrada na faixa de 70%. O primeiro passo é uma destilação criogênica de alta pressão para a remoção bulk de CO₂. Dependendo da temperatura do gás de alimentação, obtida do bloco de trocadores de calor presentes na entrada, que pode variar entre -40°C e -70°C, obtémse um vapor de topo com teor de CO₂ variando entre 20% e 10%, que alimenta a unidade SS. Pelo processo de expansão quase isentrópica no SS, um resfriamento adicional é obtido, condensando grande parte do CO₂ ainda presente na corrente gasosa. Do SS obtém-se ainda um fluxo bifásico, que é direcionado para um separador gás-líquido convencional. O gás obtido deste último separador é direcionado para a corrente de gás obtida previamente do SS. O líquido separado retorna para a coluna fracionadora, como corrente de refluxo. A pressão do gás na entrada da unidade deve estar em cerca de 6,0 MPa. A pressão da corrente de gás de venda deverá estar na faixa de 2,0 a 2,5 MPa.

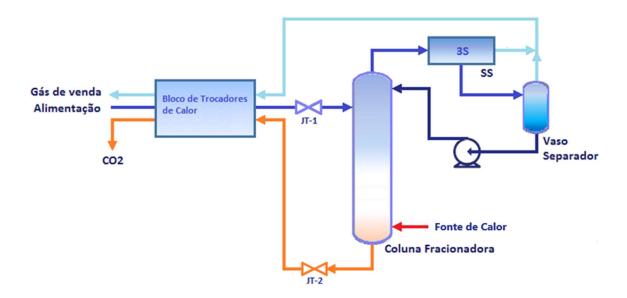


Figura 35. Esquema integrado de destilação criogênica e separador supersônico para remoção de CO₂ de gás natural (Adaptado de Imaev *et al* 2014).

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos por Imaev *et al* (2014) para a proposta de processo feita utilizando o sistema integrado destilação criogênica e SS.

Tabela 6. Resultados do processo combinado destilação criogênica + SS.

	Alimentação	CO2	Gás de venda		
Fração de Vapor	1,0	1,0	1,0		
Temperatura (°C)	40	19	30		
Pressão (Mpa)	6,0	0,5	2,5		
Fluxo Molar (m3/h)	145830,0	105100,2	40727,9		
Fluxo más. (kg/h)	217924,8	188633,8	29290,5		
Componente	Fração Molar				
	Alimentação	CO2	Gás de venda		
CO2	0,606770	0,831241	0,027542		
C1	0,308422	0,056799	0,957700		
C2	0,037684	0,049821	0,006374		
C3	0,023786	0,032969	0,000096		
i-C4	0,003828	0,005312	0,000000		
n-C4	0,008120	0,011267	0,000000		
i-C5	0,001847	0,002563	0,000000		
n-C5	0,004689	0,006506	0,000000		
n-C6	0,000334	0,000463	0,000000		
N2	0,002329	0,000020	0,008287		

O uso de SS para redução de CO₂ de GN é um novo tipo de aplicação SS que também foi demonstrada em Arinelli *et al.* (2017). Nesse caso, o GN deve ser previamente tratado em termos de WDPA (desidratação para prevenir hidratos) e HCDPA, a fim de favorecer a condensação de CO₂ sob queda de temperatura profunda. No entanto, com o GN rico em CO₂, o congelamento de CO₂ também deve ser evitado para que não haja bloqueio da seção de escoamento. Portanto, o caminho de fluxo dentro de SS deve ser controlado para não atravessar a fronteira de congelamento de CO₂ (CO₂ Freeze-Out).

Ainda do trabalho de Arinelli et al. (2017), em relação à remoção de CO₂, o uso de membranas apresentou os melhores resultados em termos de desempenho técnico,

alcançando a especificação desejada de 15%mol, enquanto a tecnologia SS reduziu o teor de CO₂ em GN pobre para apenas 21,85%mol - limitado pela premissa de evitar o freeze-out. Apesar de ser inferior ao resultado obtido via PM em termos de remoção de CO₂, este ainda é considerado um bom resultado, confirmando uma separação efetiva de CO2 do GN rico em CO2. Outra vantagem do processo que utiliza a tecnologia SS é a produção de uma corrente de CO2 líquida, em alta pressão, exigindo muito menos energia para ser usada como fluido de reinjeção para fins de EOR, o que implica em uma redução de 30% na demanda total de potência quando comparado à PM. Para simular as operações PM e SS - originalmente não disponíveis na paleta HYSYS - Extensões de operação da unidade (UOE - Unit Operation Extension) foram desenvolvidas, nomeadamente, SS-UOE e MP-UOE. A MP-UOE é um modelo PM para ambos os tipos de membrana, fibras oca (HFM – Hollow Fiber Membrane) e membrana espiral (SWM – Spiral Wound Membrane), e ambos os tipos de contato, contra-corrente ou paralelo - com base em permeabilidades de componentes, área de permeação e média logarítmica das diferenças de pressões parciais em toda a unidade PM, onde as permeâncias foram ajustadas com dados de campo dos FPSO's do Pré-Sal brasileiro. SS-UOE compreende um modelo termodinâmico fenomenológico descrevendo o escoamento dentro do equipamento SS, incluindo equilíbrio multifásico, cálculo de velocidade de som em meio multifásico, separação de condensado e contemplando o choque normal (transição do escoamento supersônico para subsônico) antes do difusor final. O SS-UOE projeta a geometria SS de acordo com a Figura. 33, combinando o diâmetro da garganta com o fluxo sônico e exigindo as seguintes entradas: diâmetros de entrada e saída, ângulos de parede de seções convergentes e divergentes e o valor do número da Mach justo à montante do choque, o *Ma^{shock}*. Para obter Ma ao longo do caminho SS, a velocidade do som no equilíbrio termodinâmico de fases (c) é calculada por outra Extensão de Operação da Unidade - HYSYS PEC-UOE como mostrado em de Medeiros et al. (2017).

Arinelli *et al.* (2019) investigaram SS para condicionamento de GN úmido rico em CO2 (68% mol) em termos de simultâneo *WDPA* e *HCDPA* em uma primeira unidade SS e remoção de CO₂ em uma segunda unidade SS, com variações do conceito de processo: (i) Reciclando (RC) o condensado para o separador de entrada e

expandindo o gás por válvula JT – RC+JT+SS; (ii); Reciclando o condensado para o separador de entrada e expandindo o gás por Turboexpansor TX – RC+TX+SS e (iii) sem reciclar (NR) o gás para a entrada e expandindo o gás por válvula JT – NR+JT+SS. Consideraram ainda um quarto conceito, onde o condensado era reciclado para o separador de entrada, o gás era expandido por válvula JT, mas CO₂ era separado por permeação em membranas PM - RC+JT+PM. As alternativas de processo foram comparadas em termos de desempenho técnico e demanda de energia através de simulação em HYSYS. Os resultados mostraram que a tecnologia SS é a melhor alternativa para WDPA + HCDPA, uma vez que ambas são executadas simultaneamente em uma única operação, portanto, utilizando menor área, e também para remoção de CO2. Portanto, o processo RC+JT+SS produz GN de melhor qualidade, com menor demanda de energia e maior taxa de recuperação de LGN (Líquidos de gás natural).

Esses resultados corroboram o que foi observado em testes de desidratação e especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos realizados em uma planta de tratamento de gás natural no Brasil. Foi escolhida a estação de especificação de ponto de orvalho Vandemir Ferreira (EVF), que trata o gás produzido de Manati, campo marítimo localizado na Bahia (Melo & Shiguematsu 2010).

Conforme pode ser visto na Figura 36, pode-se perceber uma diferença relevante na área ocupada pela tecnologia supersônica em comparação a uma planta tradicional que utiliza a absorção em TEG para realizar a desidratação do gás e JT/Refrigeração com Propano para realizar a especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos do gás. Há que se considerar as diferenças entre as vazões processadas em cada unidade. A partir dos dados levantados, utilizando dois tubos supersônicos na unidade testada, cada um com uma capacidade de 1.000.000 Nm³/d, poder-se-ia chegar a um resultado expressivo. A capacidade da tecnologia supersônica poderia chegar a 1/3 da capacidade de tratamento da planta tradicional, projetada para tratar 6.000.000 Nm³/d de gás natural produzido.



Figura 36. Comparação de tamanhos entre unidades de tratamento de gás para desidratação e especificação de ponto de orvalho: tecnologias tradicionais e tecnologia SS (Melo & Shiguematsu 2010).

3. DESCRIÇÃO DO CENÁRIO DE PRODUÇÃO, PREMISSAS DE PROCESSO E ECONÔMICAS

Um *Hub* flutuante de grande escala, com capacidade de processamento de cerca de 50 MMSm³/d de GN ultra-rico em CO₂ (68% mol de CO₂), em condições supercríticas, conforme Depósito de Patente realizado PETROBRAS (2014), com produção de 100,000 bbl/d de óleo de boa qualidade (34,3°API) e capacidade máxima de tratamento ao Líquido de 125 000 bbl/d (BSW de 40%, no máximo), tem seu processo simulado em HYSYS 8.8.

O processo tem uma área de separação inicial de gás e líquidos em alta pressão - separador *HPS* (*High Pressure Separator*) - para separação das fases Gás (supercrítico)/Óleo/Água a 12000 kPa (120 bar). O gás em alta pressão extraído do HPS é enviado para a área de processamento de gás composta de operações para desidratação e remoção de hidrocarbonetos pesados (*WDPA* + *HCDPA*), seguido de compressão para injeção, ainda com segregação de parte do gás desidratado e pobre (GD) para produção de Gás combustível (GC, contendo 20% CO₂) via remoção de CO₂.

As alternativas para a planta de gás são formadas a partir de variações estruturais de conceitos de processamento. As alternativas propostas para serem comparadas no presente trabalho são:

- Desidratação de Gás Natural via adsorção em vasos contendo peneiras moleculares (*Molecular Sieves*), seguida de remoção de hidrocarbonetos pesados via refrigeração por expansão em válvula JT e remoção de CO2 por permeação em membranas. Esse é o processo *MS+JT+MP*;
- Desidratação de Gás Natural via absorção em colunas contactoras contendo TEG como solvente, seguida de remoção de hidrocarbonetos pesados via refrigeração por expansão em válvula JT e remoção de CO₂ por permeação em membranas. Esse é o processo TEG+JT+MP;

 Desidratação de Gás Natural concomitante com remoção de hidrocarbonetos pesados via Separação Supersônica, seguido de refrigeração por circuito refrigerante e remoção de CO₂ em um segundo dispositivo de Separação Supersônica. Esse é o processo SS+SS.

Como descrito no Capítulo 2, existem outras soluções tecnológicas para a remoção de contaminantes do gás natural. Entretanto as alternativas de processos descritas acima foram consideradas para maior investigação por apresentar aplicação nas unidades já em operação no Brasil (TEG, Peneiras moleculares e Membranas) ou por apresentarem conceito inovador, capaz de trazer diferentes resultados em relação aos processos já aplicados (Separação Supersônica). Na verdade, algumas soluções tais como absorção em aminas para remoção de gases ácidos, processos com circuitos refrigerantes e colunas de destilação para remoção de hidrocarbonetos pesados, leitos fixos para a remoção de H₂S etc., já foram avaliados e demonstraram ter demanda energética ou outras necessidades que tornam a sua aplicação pouco atrativa para o cenário do Pré-Sal. No caso de aminas, o tratamento de gás com alto teor de CO₂ (acima de 15 ou 20%) requer uma alta circulação de solvente e grandes cargas de regeneração. Processos com circuitos refrigerantes e torres de destilação para a remoção de hidrocarbonetos pesados são muito eficientes, mas o espaço que ocupam e a pureza de produtos segregados que produzem está acima das necessidades em uma planta de processamento offshore. Processos de leitos fixos para a remoção de H₂S requerem grandes volumes e logística de manuseio de sólidos que o tornam de difícil aplicação nas plataformas de produção marítimas.

Os PFDs são definidos e descritos no Capítulo 4, enquanto o Capítulo 5 apresenta os resultados para as principais alternativas de processo. Análises técnico-econômicas completas das alternativas de processos consideradas são realizadas com os seguintes objetivos:

- Obter gás desidratado, com alto teor de CO₂ para *EOR*, em que o teor de H₂O seja inferior a 250 ppm-mol, pois o alto teor de CO₂ no gás permite maior teor de água sem riscos de ocorrer roblemas relacionados à formação de hidratos ou corrosão nos dutos de reinjeção;

83

- Obter GC com teor de CO₂ até, no máximo, cerca de 20%mol. Mesmo não sendo

este o teor de CO2 permitido no gás natural para sua comercialização na matriz

energética nacional, conforme especificação da ANP, irá ser considerada a produção

de gás combustível para suprimento da demanda energética da unidade de produção

apenas. Há uma questão relacionada à emissão de CO2, a qual é discutida em

detalhes na seção 5.6;

- Produção máxima de óleo, consumo mínimo de energia, valor presente líquido (VPL)

máximo após 20 anos de operação.

O Capítulo 5 discute e compara os resultados, sendo as principais conclusões

identificadas no Capítulo 6.

3.1. Considerações gerais para os Fluxogramas

[F1] Simulação: HYSYS 8.8 com MP-UOE e SS-UOE como unidades de permeação

em membranas e separação supersônica. Como as operações de permeação em

Membranas e Separação Supersônica não existem no pacote comercial do HYSYS,

os processos foram modelados e inseridos no HYSYS como Extensões de Operação

Unitária (*Unit Operation Extension*), conforme reportado em Arinelli *et al.*(2017);

[F2] Modelos termodinâmicos: PR-EOS (HYSYS) em geral; Modelo SRK-EOS

personalizado com parâmetros calibrados para este fluido de reservatório específico

apenas na área de separação de gás/líquidos. O processo de calibração dos modelos

termodinâmicos para a separação gás-líquido a alta pressão foi feito a partir de dados

experimentais de PVT obtidos do CENTRO de PESQUISAS da PETROBRAS

(CENPES).

[F3] Approach térmico: 10°C;

[F4] Quatro *loops* de água de resfriamento/aquecimento para melhor recuperação de calor: AR (água de resfriamento), AM (água quente a temperaturas moderadas), AQ (água quente a temperaturas mais altas) e AP (água quente pressurizada);

[F5] Fonte de calor do processo: unidade de recuperação de calor residual (URCR) dos gases exaustos dos turbos-geradores utilizados para geração de energia elétrica (EEG) e turbinas a gás de processo - AP (água quente pressurizada) e TF (Fluido térmico, quando aplicável);

[F6] O ciclo de refrigeração (RFG) utilizando CO₂ como fluido refrigerante, disponível na faixa de -25°C a 0C°;

[F7] Pressão do fluido para EOR: 450 bar;

[F8] Bateria SS para *WDPA+HCDPA*: 12 SS com *LTX* para condensado L+W, Ma^{Shock}=1,52, η^{EXP} %=100%, DI=0,1 m, DO=0,08 m, α =12,67°, β =2,66°, P^{ent} =80,5 bar, T^{ent}≈45°C:

[F9] Bateria SS para remover CO₂: 1 SS, sem LTX, Ma^{Shock}=1,59, η^{EXP}%=η^{COMP}% =100%, DI=0,12 m, DO=0,09 m, α=15°, β=2,5°, P^{ent}=84 bar, T^{ent}≈-22°C;

[F10] Remoção de CO₂ em membranas: membranas espirais contra-corrente em um único passo, P^{ent}≈43 bar, T^{ent}= 62°C, P^{permeado}=8 bar, perda de carga no retido de 1 bar, pressão parcial de CO₂ máxima permitida de 30 bar.;

[F11] Vazão de alimentação principal: a 120 bar e 16°C como fluxo multifásico óleo + gás + água a 156250 kmol / h e composição (% mol) 40,7% H₂O; 39,7% CO₂; 0,144% N₂; 14,6% CH₄; 1,36% C₂H₆; 0,747% C₃H₈; 0,130% iC₄H₁₀; 0,291% C₄H₁₀; 0,094% iC₅H₁₂; 0,142% C₅H₁₂; 0,148% C₆H₁₄; 0,208% C₇H₁₆; 0,231% C₈H₁₈; 0,184% C₉H₂₀; 0,148% C₁₀H₂₂; 0,115% C₁₁H₂₄; 0,107% C₁₂H₂₆; 0,131 C₁₃H₂₈; 0,101% C₁₄H₃₀; 0,077% C₁₅H₃₂; 0,053% C₁₆H₃₄; 0,047% C₁₇H₃₆; 0,047% C₁₈H₃₈; 0,042% C₁₉H₄₀, 0,433% C₂₀ +; H₂S: 30 ppm Este fluxo foi definido para um *BSW* (*Basic Sediment and Water*) de 20% em volume. C₂₀ + é um componente hipotético com 409 kg / kmol

e densidade de 905 kg / m³, adicionado para representar óleo, conforme medições em laboratório PVT da PETROBRAS/CENPES.

[F12] Compressores: eficiência adiabática de 75% com motor elétrico se a potência do eixo for inferior a 13MW, caso contrário, são utilizados drivers de turbinas a gás;

[F13] Intercoolers: gás final a 45°C, perda de carga de 0,5 bar.

3.2. Transições de pacotes termodinâmicos nos PFDs

O condicionamento e compressão de gás para EOR é a principal área de processamento das PFD (Process Flow Diagrams) simuladas, onde a equação de estado Peng Robinson (PR-EOS) é usada para descrever o comportamento do gás. Todos os componentes da *PR-EOS* são da biblioteca HYSYS, exceto o componente hipotético C20 +, detalhado em [F11]. Para a área inicial de separação gás / líquido, utilizou-se um modelo termodinâmico caracterizado para este fluido de reservatório específico, com base em equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS). A lista de componentes deste modelo contém apenas componentes hipotéticos para representar N₂, CO₂, HCs de C₁ a C₉ e agrupamentos de HCs C₁₀-C₁₁, C₁₂-C₁₃, C₁₄-C₁₆, C₁₇-C₁₉, C₂₀-C₂₃, C₂₄-C₂₈, C₂₉-C₃₅, C₃₆-C₄₅, C₄₆ +, H₂O e H₂S, para descrever os dados, obtidos em laboratório, para o comportamento do fluido. A transição entre os pacotes termodinâmicos é executada na fronteira entre as áreas de separação gás / líquido e processamento de gás para as correntes de gás extraídas, incluindo o reciclo de condensado de GN vindo da desidratação SS. As frações molares são transferidas de acordo com os respectivos componentes de ambos os pacotes, respeitando a massa molar, a densidade e o *HCDP* do gás. Na transição do modelo personalizado para SRK-EOS, a previsão da saturação de água é menor, de modo que os fluxos de gás são saturados para PR-EOS após a transição.

3.3. Ciclos térmicos para Utilidades

Quatro ciclos de água são propostos para resfriar fluxos de processo até 45°C, recuperar calor e estar disponível para uso no processo como fluido quente: AR (P=4 bar; temperatura: 35°C a 45°C), AM (P=4 bar; temperatura: 35°C a 80°C) e AQ (P=4 bar; temperatura: 35°C a 110°C). As cargas térmicas não alocadas no processo são rejeitadas para o meio ambiente, através de um permutador de calor de placa de aço inoxidável com água do mar (SW - Sea Water, na faixa de temperatura: 25°C a 35°C).

Outra fonte de carga térmica é a URCR de turbinas de geração elétrica EEG e turbinas a gás de processo. Podem ser produzidos dois fluidos quentes nesta unidade: AP (a 22 bar, temperatura: 110°C a 210°C) e Fluido Térmico (TF) composto por óleo quente (temperatura: 220°C a 380°C).

O ciclo que utiliza CO₂ como fluido refrigerante é usado na configuração com SS para remoção de CO₂ do gás natural, uma vez que é necessária uma temperatura baixa à montante do equipamento supersônico para condensação significativa de CO₂. A temperatura no evaporador é de -20°C e a temperatura no condensador é 0°C, com approach térmico de 5°C. A carga térmica no condensador é absorvida passando o refrigerante através de uma serpentina no topo do *LTX*, trocando calor com o fluxo multifásico do SS.

3.4. Considerações e Parâmetros Econômicos

A análise econômica é tratada com a técnica de cálculo do custo do módulo, após dimensionamento dos equipamentos. Esta metodologia afirma que o Investimento de Capital Fixo (*FCI*) pode ser estimado a partir do *PFD* de processo, dimensionando os equipamento principais e depois calculando o custo de cada equipamento instalado (Granjo e Oliveira, 2015). Apesar da precisão esperada ser entre -20% e +40%, este tipo de estudo preliminar é útil para uma análise comparativa (Turton *et al*, 2009), justamente um dos objetivos deste trabalho. Os principais cálculos são realizados via *CAPCOST*, uma ferramenta de planilha desenvolvida por Turton *et al*. (2009).

A *FCI* é estimada considerando um custo de módulo básico (*C*⁰*BM*) em uma condição de referência, que é corrigida com vários fatores, associados ao tipo de equipamento específico, pressão e material (*FBM*) para calcular o custo do módulo bruto em condições de instalação (CBM):

$$CBM = C^0BM * FBM \tag{3}$$

A estimativa inicial do custo no modo de referência compreende a fabricação da unidade feita no material mais comum (geralmente aço carbono) e operada a pressões quase ambiente. Surge daí a necessidade de utilizar o fator de correção (FBM) para trazer a condições próximas da aplicação.

Além do custo bruto de módulo de cada equipamento, a FCI tem a contribuição dos custos de contingência (C_{CF}), adicionada para cobrir despesas inesperadas relacionadas às incertezas de dados. O C_{CF} é estimado em 18% do custo bruto do módulo do equipamento ($C_{CF} = CBM * 0,18$). Há também um terceiro fator importante, que é o custo das instalações auxiliares (C_{AF}), que inclui itens como compra de terrenos, *off-sites* e sistemas de utilidades para o processo, e presume-se que seja 50% do custo bruto do módulo na condição de referência ($C^{O}BM$). Assim, para processos *onshore*, a FCI é obtida em CAPCOST pela Eq. (4), onde N_{EQ} é o número de equipamentos. Os valores de $C^{O}BM$ para vários equipamentos são definidos por *Turton et al.* (2009) e podem ser atualizados no CAPCOST usando o Índice de Custo de Planta de Engenharia Química (CEPCI). Neste trabalho, o CEPCI de setembro de 2015 foi utilizado: 550.3 (Engenharia Química, 2016).

$$FCI^{CAPCOST} = 1.18 * \sum_{i=1}^{N_{EQ}} C_{BMi} + 0.5 * \sum_{i=1}^{N_{EQ}} C^{0}_{BMi}$$
(4)

No entanto, a previsão do custo de módulo pelo CAPCOST está em limitações de capacidade que, em alguns casos, estão abaixo das capacidades necessárias para este trabalho. Portanto, um procedimento de extrapolação foi adotado considerando a limitação de capacidade de cada tipo de equipamento: a regra dos seis-décimos, recomendada por Turton et al. (2009). Esta regra indica que a FCI do equipamento deve ser extrapolado proporcionalmente à proporção de capacidades exigidas e limitadas por um expoente de 6/10. O aspecto da capacidade para cada tipo de equipamento é diferente, então as Eqs. (5a) a (5c) descrevem o procedimento para diferentes equipamentos. Considerando que os custos de instalação para o processamento offshore devem ser maiores do que o onshore, um fator offshore é aplicado para corrigir o FCI onshore estimado pelo CAPCOST. Esse fator está geralmente entre 1,5-2,5 (Rech, 2012), e portanto o valor de 2,2 foi selecionado, como mostrado na Eq. (5d). No entanto, para vasos de separação, esta correção FCI offshore não foi adotada, uma vez que os vasos são instalados em estaleiros navais sem qualquer estrutura ou procedimento especial que possa implicar custos adicionais em relação às instalações terrestres.

$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{POWER}{POWER^{LIMIT}}\right)^{6/10} \begin{cases} Compressor \\ Turbina \ Gas \\ Driver \ Elétrico \\ Bomba \end{cases}$$
(5a)

$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{AREA}{AREA^{LIMIT}}\right)^{6/10}$$
 {Trocador Calor} (5b)

$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{VOLUME}{VOLUME^{LIMIT}}\right)^{6/10}$$
 {Vasos Separação} (5c)

$$FCI^{FPSO} = 2,2 * FCI$$
 (5d)

Além da FCI, a planilha CAPCOST também estima o custo anual de fabricação (COM – cost of manufacturing) com a Eq. (6), onde $C_{OL}(cost$ of labor) é custo do trabalho, C_{RM} (cost of raw material) é custo de matéria-prima, C_{UT} (cost of utilities) é custo de utilidades, e C_{WT} (cost of waste treatment) é o custo dos tratamentos de resíduos. Granjo e Oliveira (2015) explicam os fatores da Eq. (6) como uma estimativa da soma dos custos diretos (como materiais químicos, utilidades, royalties, taxas de mão-deobra, manutenção), custos fixos (como despesas gerais, armazenamento, impostos locais, seguros, embalagens) e despesas gerais (como custos administrativos, distribuição e venda, P & D).

$$COM = 0.18 \times FCI + 2.73 \times C_{OL} + 1.23 \times (C_{RM} + C_{UT} + C_{WT})$$
(6)

O Lucro Anual Bruto (*GAP – gross annual profit*), o Lucro Anual (*AP – annual profit*) e o Valor Presente Líquido (VPL ou *NPV*) são calculados pelas Equações. (7a) a (7c), onde *REV* (*revenues*) é a soma da receita com a venda de produtos, *ITR* (*income tax rate*) é a taxa de imposto de renda, DEPR é a depreciação anual, N é o horizonte em anos para a análise econômica e i é a taxa de juros.

$$GAP = REV - COM (7a)$$

$$AP = \begin{cases} GAP - (ITR / 100) \times (GAP - DEPR) & \{GAP > DEPR \\ GAP & \{GAP \le DEPR \end{cases}$$
 (7b)

$$NPV = -\left(0.2 + \frac{0.3}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)^2}\right) * FCI^{FPSO} + \left\{\sum_{k=3}^{N} \frac{AP}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)^k}\right\}$$
 (7c)

As receitas são consideradas com três contribuições: (i) produção de gás combustível (GC) vendida para o próprio HUB para produção de energia elétrica (EEG) sendo, portanto, igual a C_{UT}; (ii) Gás Desidratado (GD) ultra-rico em CO₂ para injeção EOR, o que aumenta a produção de petróleo e dá lucro indireto; e (iii) produção de petróleo incremental, com a separação de condensados na planta de tratamento de gás, em relação ao caso de menor produção de petróleo.

As considerações e parâmetros econômicos são resumidos no seguinte:

[E1] Pressões de projeto dos vasos 15% acima das pressões de operação, arredondando para o múltiplo mais próximo de 10;

[E2] Skid de PM (membranas espirais em contra corrente, estágio único) *onshore* de 500 USD / m² (Merkel *et al* 2012)

[E3] Fator de correção FCI offshore de 2,2 em relação ao FCI terrestre estimado pelo CAPCOST, exceto os vasos de separação, e extrapolado para as capacidades operacionais;

[E4] Turbogeradores de 28MW para EEG com potência de 161,4 MW / MMSm³ / d de GC (% CO2≈20%);

[E5] FCI para EEG calculada por número inteiro de turbogeradores de 28 MW para fornecer a demanda de EE do processo; turbogeradores representados em CAPCOST por turbina de gás axial de 28MW + gerador EE de 28MW com um sobressalente;

[E6] FCI de SS e LTX extrapolados de FCI onshore informados por Machado *et al.* (2012) para capacidade de gás de 6MMSm³ / d;

[E7] Valor do DHG ultra-rico em CO₂ injetado: 1 bbl de óleo por tonelada injetada (em média, 45 USD / t injetado) segundo Araújo *et al* 2017;

[E8] Os fluidos térmicos não têm custo (*SW, CW, WW, HW, PHW e TF*), portanto, o único CUT é FG consumido para EEG;

[E9] GN produzido não tem custo: associado ao consumo de gás combustível;

[E10] CRM para substituição de MP: 20% da área de MP por ano com um custo de 200 USD / m²SWM;

[E11] Horizonte do projeto (N) de 21 anos sob condições invariantes de alimentação e processo, suficientes para comparação inicial de alternativas;

[E12] Três anos de construção com alocação anual de investimentos de 20%, 30% e 50%;

[E13] Taxa de juros anual de 10%;

[E14] Taxa de depreciação anual da FCI de 10%;

[E15] Horas operacionais por ano: 8000 h;

[E16] Capital de giro: 5% da FCI incluída na Eq. (2);

[E17] ITR: 34%;

[E18] CEPCI: 550.3 (setembro de 2015, Engenharia Química, 2016).

[E19] Valores do preço de venda do óleo produzido: Conforme pode ser visto na Figura 37, o valor de preço de venda de óleo varia de acordo com cenários de transição da matriz enérgica, como foi explicado na seção 2.1. O cenário 1 é aquele que apresenta os maiores valores, crescentes ao longo dos anos. No cenário 2, os valores são intermediários. O cenário 3 é aquele que apresenta os menores valores, descrescentes ao longo do tempo, sendo portanto, o cenário que apresenta os maiores desafios para a indústria de Óleo e Gás.

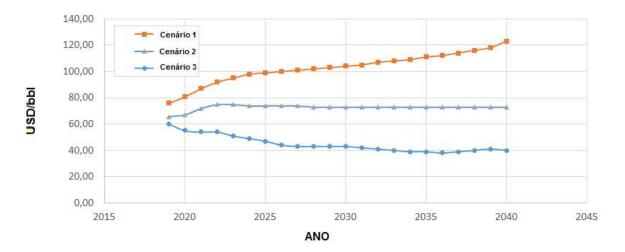


Figura 37. Valores para o preço de óleo de acordo com cenários de transição da matriz energética.

[E20] Valores do preço de venda de gás produzido: de forma análoga ao item [E19] a Figura 38 apresenta valores para o preço de venda de gás variando de acordo com cenários de transição da matriz enérgica.

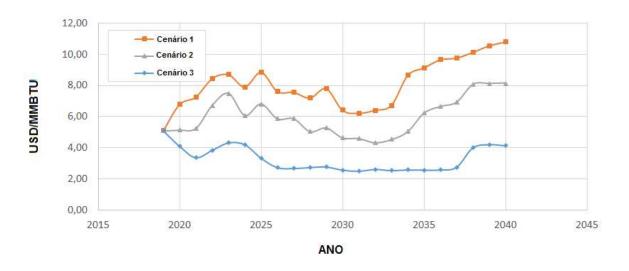


Figura 38. Valores para o preço de venda de gás natural de acordo com cenários de transição da matriz energética.

4. DESCRIÇÕES DE SUB-FLUXOGRAMAS

O processo no *Hub* é dividido em cinco seções: (i) Separação óleo/gás/água; (ii) Desidratação de GN; (iii) Expansão de GN; (iv) Produção de GC e geração de GN para exportação; e (v) Compressão/Bombeamento de fluido rico em CO2 para EOR e GN especificado para exportação. Inicialmente, são consideradas três opções de processo, conforme definido no Capítulo 3:

- Desidratação de Gás Natural via adsorção em vasos contendo peneiras moleculares (*Molecular Sieves*), seguida de remoção de hidrocarbonetos pesados via expansão em válvula *Joule-Thompson* e remoção de CO₂ por permeação em membranas (*Permeation Membranes*). Esse é o processo *MS+JT+PM*;
- Desidratação de Gás Natural via absorção em colunas contactoras contendo TEG (trietileno-glicol) como solvente, seguida de remoção de hidrocarbonetos pesados via expansão em válvula JT e remoção de CO₂ por permeação em membranas. Esse é o processo TEG+JT+PM;
- Desidratação de Gás Natural concomitante com remoção de hidrocarbonetos pesados via Unidade 1 de Separação Supersônica (Supersonic Separation), seguido de refrigeração por circuito refrigerante e remoção de CO₂ em Unidade 2 de Separação Supersônica. Esse é o processo SS+SS.

Como o processamento de GN geralmente compreende várias etapas de compressão, a disposição básica do compressor, *intercooler* (trocador de calor para resfriamento da corrente) e *knock-out* (Vaso para separação de líquidos) é compactada como um módulo de compressor para representação em PFDs como mostrado na Figura. 38. Em cada módulo de compressor, o tipo de driver é especificado como Driver Elétrico (EE) ou Turbina a Gás (GT); e a água existente disponível para troca de calor é identificada como AR, AM ou AQ.

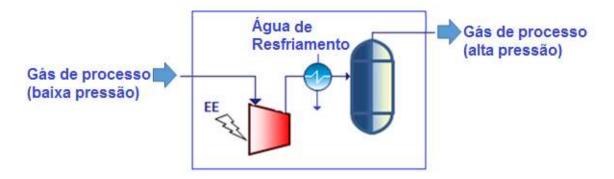


Figura 39. Módulo de compressor básico: seção de compressão, trocador de calor (intercooler) e vaso separador de líquidos (knock-out).

4.1. PFD A – Separação Óleo/Gás/Água

A primeira seção separa óleo/gás/água em três separadores na Figura. 39: (i) Separador de alta pressão (HPS), recebendo fluxo trifásico óleo/gás/água; (ii) Separador de média pressão (MPS) separando óleo/gás; e (iii) Separador de baixa pressão (LPS) separando óleo/gás. A alimentação multifásica dos poços chega a 120,5 bar e 16°C, passando primeiro pelo aquecimento a 30°C para evitar hidratos. Em seguida, entra no HPS, onde a água é coletada, enquanto o gás - HPS GAS - segue ao condicionamento. O óleo HPS é expandido para 20 bar e aquecido a 90°C, produzindo um segundo gás no MPS. O óleo MPS vai para uma nova expansão para 1,8 bar, produzindo uma terceira corrente de gás no LPS. As correntes de gás de LPS e MPS são comprimidas para 80 bar em uma Unidade de Recompressão de Vapor (VRU – vapor recompression unit) com 4 estágios de compressão, enquanto a corrente de óleo estabilizada é resfriada com óleo frio do HPS.

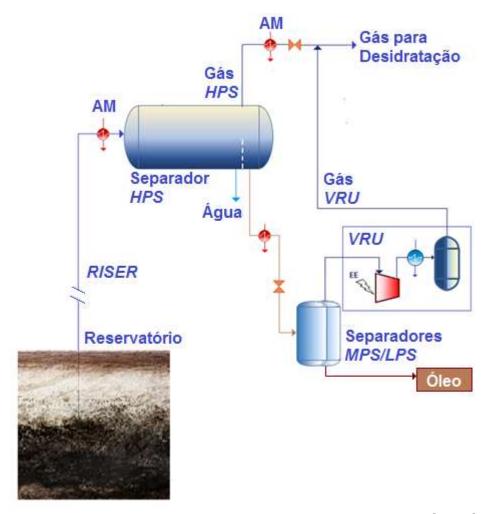


Figura 40. PFD A - Chegada da produção e Separação Óleo/Água/Gás.

4.2. PFD B – Expansão Principal de GN via Válvula JT

Nos conceitos SS + SS e TEG + JT + PM o gás HPS é expandido para 80 bar, uma boa pressão de operação para a tecnologia SS e também necessária na tecnologia de desidratação por absorção em torre contactora com TEG. No PFD B (Figura. 40), esta expansão ocorre através de uma válvula JT após aquecimento anterior a 65,5°C para evitar hidratos à jusante da válvula. Gas proveniente do VRU é então misturado com o HPS Gas, expandido e enviado para a próxima seção de condicionamento.

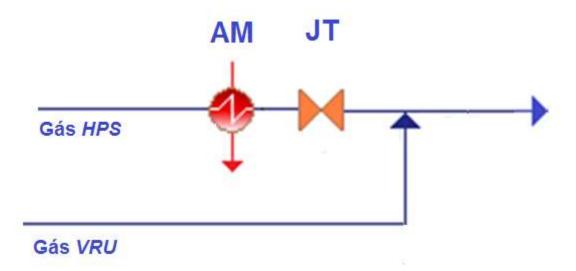


Figura 41. PFD B – Expansão principal do GN via JT.

No conceito **MS+JT+PM** o gás é expandido a 55 bar após a desidração por peneiras, não sendo necessário, portanto, aquecimento da corrente para evitar hidratos na expansão. O ponto de expansão do gás está localizado antes da permeação em membranas para a especificação do ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDPA), com o objetivo de preservar as membranas de qualquer condensação de hidrocarbonetos e deterioração do polímero.

4.3. PFD C – Ajuste do ponto de orvalho de água (WDPA) e ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDPA) do GN por MS+JT

A Figura 42 mostra o esquema WDPA+HCDPA com uma bateria de vasos de peneiras moleculares para a secagem da corrente de gás vindo do HPS a 120 bar e, após passar por expansão a 55 bar em válvula JT, envio para separador G/L a frio (LTX) para coletar todos os condensados (hidrocarbonetos líquidos) produzidos pela refrigeração causada pela expansão. A bateria MS possui 12 vasos (10 em adsorção, 2 em regeneração) para tratar este fluxo de GN, reduzindo seu teor de água de cerca de 2400 ppm para 1 ppm. Após passar pela JT e vaso LTX, o gás estará com HCDP

de -3°C a 55 bar, bem abaixo da especificação de entrada de HCDP de membranas (10°C a 50 bar).

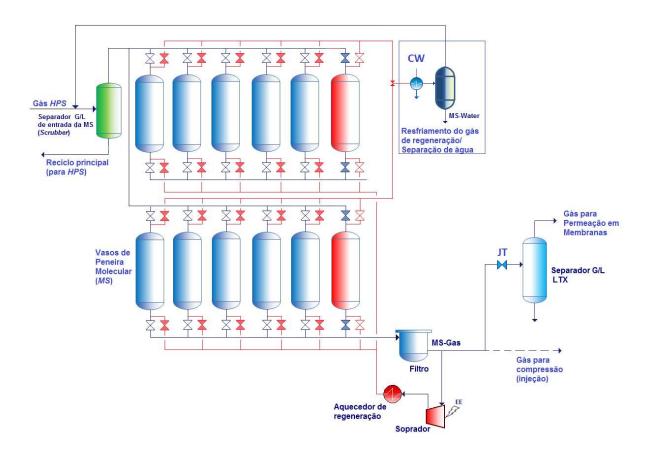


Figura 42. PFD C – WDPA e HCDPA de GN via peneiras moleculares (MS) + expansão JT.

4.4. PFD D – Ajuste do ponto de orvalho de água (WDPA) e ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDPA) do GN por TEG + JT

A Figura 43 mostra o esquema WDPA + HCDPA com torres absorvedoras (TA - para fins de simplificação, é mostrado o processo com apenas uma torre absorvedora e uma regeneradora) tendo o trietilenoglicol como solvente higroscópico, para a secagem da corrente de gás vindo do HPS a 120 bar (ou ainda, considerando 80 bar para evitar perdas de solvente, conforme discussão na seção 5.2). O gás desidratado, obtido no topo da torre absorvedora, após passar por expansão a 55 bar em válvula

JT, é enviado para separador G/L a frio (LTX) para coletar todos os condensados (hidrocarbonetos líquidos) produzidos pela refrigeração causada pela expansão.

A bateria de TA possui 14 colunas de aborção e coluna de regeneração para tratar este fluxo de GN, reduzindo seu teor de água de cerca de 2400 ppm para 40 ppm.

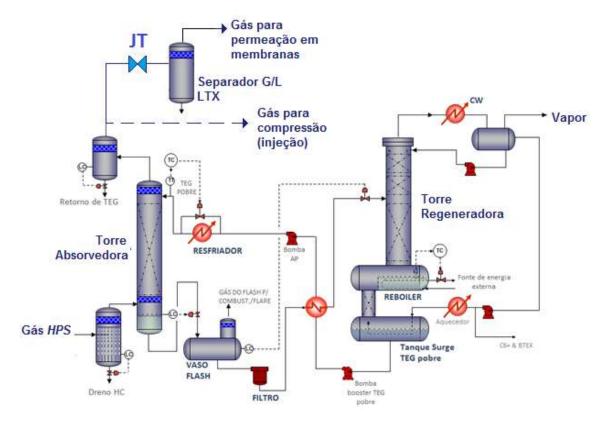


Figura 43. PFD D - WDPA e HCDPA de GN via TEG + expansão JT.

Da mesma forma que no PDF C, após passar pela JT e vaso LTX, o gás estará com HCDP de -3°C a 55 bar, bem abaixo da especificação HCDP de entrada na unidade de membranas (10°C a 50 bar).

4.5. PFD E – Produção de gás combustível (GC) via Permeação em Membranas (PM)

O gás previamente desidratado por MS ou TEG (PFD C ou PFD D), e após ajuste do ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDPA) por JT, é aquecido e alimentado em módulo de separação de CO2 por membranas a 54 bar (Figura 44). O teor de CO2 na alimentação, de 62% mol, é reduzido a 20% mol. (no caso de geração de gás

combustível) ou 3% mol. (no caso de geração de gás para exportação, sendo necessário, nesse último caso, maior área de permeação), na corrente denominada de retido, entregue a 53 bar.

No caso de exportação, o gás segue para compressão até atingir 250 bar antes de ser entregue para o gasoduto. Para a geração de potência, o gás segue direto para EEG ou TG.

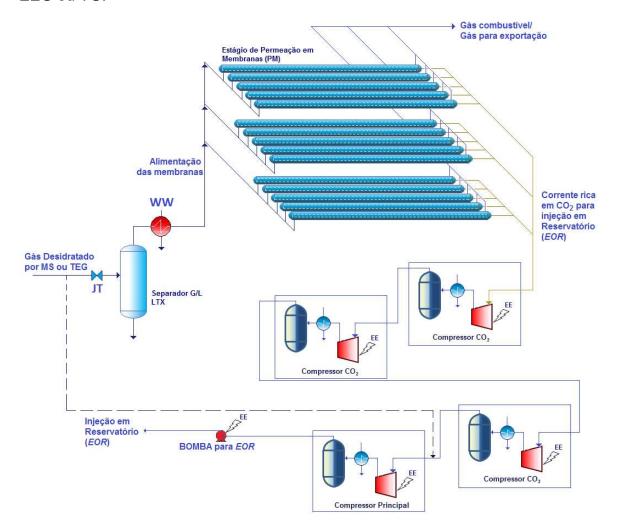


Figura 44. PFD E – Separação de CO2 por permeação em membranas (PM).

A corrente rica em CO2 (85 %mol.), denominada permeado, é entregue a 8 bar e para que seja injetada em reservatório exige três etapas de compressão antes de ser enviada para a Compressão Principal para EOR, como mostra o PFD E. Eventualmente, parte da corrente de gás desidratado pode ser adicionada, antes do último estágio de compressão, à corrente rica em CO2, quando se faz necessário maior quantidade de gás para injeção (o que é demandado pela disciplina de

engenharia de reservatório). Não obstante, todo o gás desidratado, a menos do que é necessário para a produção de gás combustível, pode ser direcionado para injeção e nesse caso, grande parte do módulo de membranas fica sem utilização. Isso é comum quando o gasoduto de exportação está indisponível, por exemplo.

4.6. PFD F – Ajuste do ponto de orvalho de água (WDPA) e ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDPA) do GN por SS

A Figura 45 mostra o esquema para WDPA + HCDPA com uma bateria SS e um único separador LTX para coletar todos os condensados L+W (hidrocarboneto líquido e água) das unidades SS. O LTX é aquecido para manter a temperatura do fundo acima de 20°C para evitar hidratos sólidos; conseqüentemente, há um gás remanescente que resulta após contato direto com o condensado frio L+W recebido. A bateria SS é alimentada com a mistura de correntes VRU GAS e HPS GAS no PFD B, que primeiro passa por um vaso flash para extrair qualquer condensado possível. A bateria SS possui 12 unidades SS para tratar este fluxo de GN, reduzindo seu teor de água de cerca de 2700 ppm-mol para cerca de 100 ppm-mol e ajustando seu HCDP para - 17°C a 54 bar. O gás tratado da bateria SS (vindo da saída principal) é misturado com o gás remanescente do LTX (Slip-Gas) criando o fluxo de gás desidratado (DHG) que segue para as próximas seções.

O PFD G (Figura. 46) exige um ciclo de refrigeração de CO2 (RFG) absorvendo o calor a -25°C para resfriar a alimentação do SS (de separação de CO2) para -22°C. Portanto, a demanda de calor do LTX (Figura. 44) oferece um excelente dissipador de calor frio para condensar o refrigerante RFG no topo do LTX, sendo o fluido absorvedor de calor o condensado (L+W) frio a -17°C, produzido no SS de WDPA + HCDPA, diminuindo o consumo de energia do RFG e os investimentos em equipamentos, e por consequência, impactando o *FCI*. Os fluxos líquidos removidos do flash e do LTX são misturados e reciclados para o separador de entrada HPS.

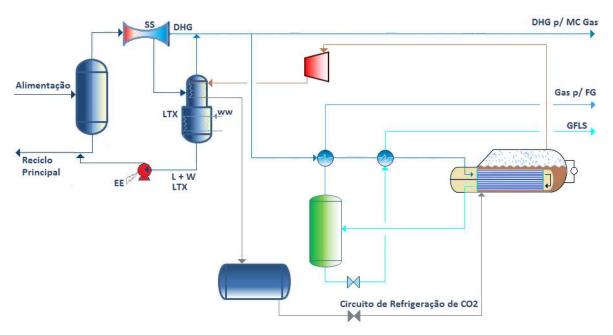


Figura 45. PFD F – WDPA+HCDPA de GN via Separação Supersônica (SS) + separador frio (LTX)

4.7. PDF G – Produção de gás combustível (GC) via Tecnologia Supersônica (SS)

Parte do gás desidratado (DHG) da PFD C é enviada para a remoção de CO2 para produzir gás combustível (GC). No conceito **SS+SS**, GC produzido contém 20%mol de CO2, o que é suficiente para unidades de geração de energia (EEG e GT). PFD D na Figura 43 aplica tecnologia supersônica (SS) para remoção de CO2, com base em um trabalho anterior a respeito de GN contendo 45%mol de CO₂ (Arinelli et al., 2017) e estudado para um sistema de menor pressão e menor vazão de processamento na unidade de produção.

Primeiro, a parte do gás desidratado (DHG) ultra-rico em CO2 é resfriada a -22°C através de permutadores de calor e o ciclo RFG, com CO2 como refrigerante, chegando a -25°C. Em cerca de 54 bar e -22°C, é formada uma fase líquida de CO2, reduzindo o teor de CO2 na fase gasosa de cerca de 70%mol. para cerca de 45%mol. O fluxo de CO2 líquido é expandido, atingindo 10 bar, de modo a permitir o préresfriamento da corrente que alimenta a unidade (parte do DHG), e assim diminuir a

demanda de RFG. Após a integração de calor, este fluxo é totalmente vaporizado (GFLS), sendo, portanto, comprimido e enviado à compressão para injeção como mostra o PFD G. O gás de topo obtido do Separador SCO2-A (Figura. 46) agora com 45%mol de CO2 é comprimido e refrigerado para que ele possa ser tratado em SS a 84 bar e -22°C para reduzir o teor de CO2 para cerca de 20%mol, de forma semelhante às simulações apresentadas por Arinelli et al. (2017). O gás de saída do SS-CO2 (GC) e o condensado rico em CO2 (Cond CO2) resfriam a alimentação do SS-CO2 no PFD G. Após a integração de calor, o condensado rico em CO2 é parcialmente vaporizado, de modo que a fase gasosa (GCO2), separada no separador SCO2-B, é comprimida e enviada à Compressão de injeção em PFD G, enquanto a porção líquida (LCO2) é bombeada diretamente para a sucção da bomba de injeção.

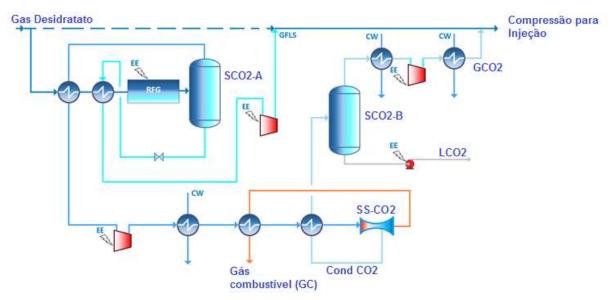


Figura 46. PFD G – Produção de gás combustível (FG) via tecnologia supersônica (SS).

4.8. Compressão e bombeamento para EOR

Esta última seção é mostrada na Figura 47, PFD H, que compreende a compressão principal de fluxos de correntes ricas em CO2 gasosos dos PFDs E/G. O compressor principal (*Main Compressor*) é uma máquina pesada com duas etapas em um eixo comum que tem que comprimir uma vazão de 43 MMSm³/d para uma pressão de descarga de 240 bar. A alta pressão da corrente de descarga do compressor principal e considerando o arrefecimento a 45°C nos trocadores de calor *intercooler*, faz com que o fluxo comprimido seja 100% líquido. Por isso é misturado com líquidos de outras seções (LCO2 ou LIQ – condensado produzido do SS quando não há reciclo para HPS) e enviado à bomba de injeção, alcançando 450 bar para EOR.

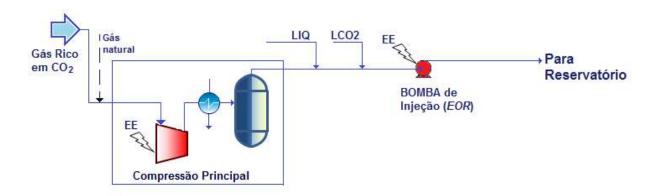


Figura 47. PFD H – Compressão e Bombeamento para EOR.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Esquema 1: MS+JT+MP

O Esquema 1 compreende o conceito de processo com a Desidratação de Gás Natural via **adsorção** em vasos contendo peneiras moleculares (*Molecular Sieves*), seguida de remoção de hidrocarbonetos pesados via refrigeração por **expansão** em válvula *JT* e remoção de CO₂ por **permeação** em membranas. Esse é o conceito de processamento *MS+JT+MP* no qual são produzidos cerca de 100.700 bbl/d de óleo 34 °API com a composição molar na Tabela 7.

Tabela 7. Composição do óleo resultante no processo MS+JT+MP

Componente	% mol.	Componente	% mol.
CO2	0,80	C11H24	4,86
CH4	0,06	C12H26	6,62
C2H6	0,11	C13H28	4,41
C3H8	0,42	C14H30	6,45
iC4H10	0,23	C15H32	3,87
nC4H10	0,81	C16H34	2,58
iC5H12	0,63	C17H36	4,07
nC5H12	1,19	C18H38	2,44
C6H14	2,42	C19H40	1,63
C7H16	6,34	C20+	27,08
C8H18	8,30	H2S (ppm)	5,28
C9H2O	7,40	H2O (ppm)	17,77
C10H22	7,29		

A Figura 48 apresenta o PFD de todo o processo, desde a elevação da produção do reservatório, passando pela separação Óleo/Gás/Água a alta pressão (120 bar), o que é um ponto de inovação na indústria, objeto de pedido de depósito de patente (PETROBRAS, 2014), até o tratamento na planta de gás seguindo o processamento *MS+JT+MP*. A Tabela 8 apresenta os dados das principais correntes do processo, para o caso de injeção de todo o gás, a menos do necessário para geração de gás combustível (GC).

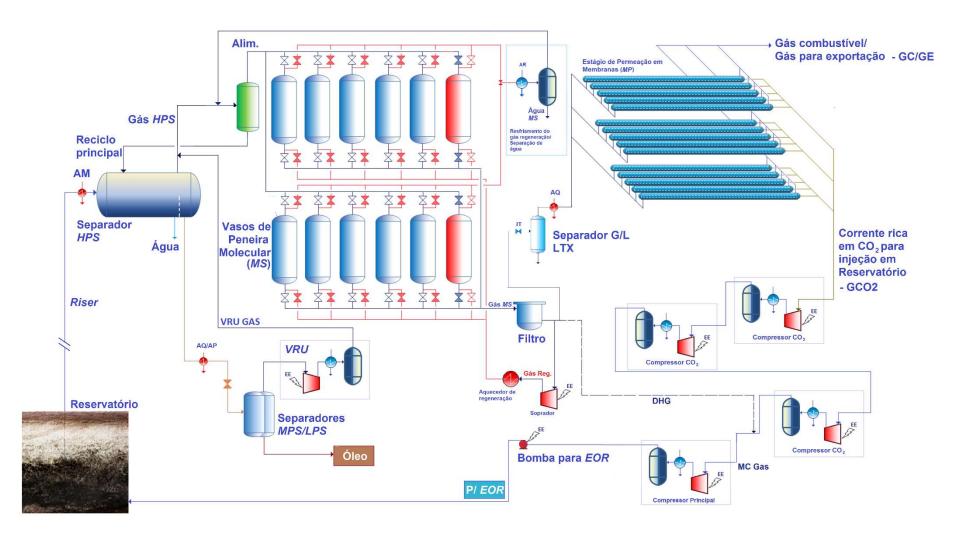


Figura 48. Conceito Convencional *MS+JT+MP* para o processamento de fluido supercrítico ultra-rico em CO₂: peneiras moleculares (*MS*) para *WDPA*, expansão JT para *HCDPA*, e permeação em membranas (*MP*) para remoção de CO₂.

Tabela 8. Correntes principais do conceito de processamento MS+JT+MP para GN ultra-rico em CO₂

Sistema		Separado	or HPS		Óleo	VRU	/RU Peneira Molecular WDPA JT He			JT <i>HCDPA</i> Permeação em Membranas				Compressor Principal		EOR		
Corrente	Riser	Reciclo principal	Água	Gás	Óleo Final	VRU Gás	Alim.	Gás <i>MS</i>	Água <i>MS</i>	Gás Reg	Alim.	C3+	Alim.	GC/ GE	GCO ₂	DHG	MC- Gas	Fuido EOR
T(°C)	30.0	6.18	29.6	29.6	39.6	45.0	30.79	32.0	45.0	32.0	32.0	-2.29	62.0	41.2	38.2	32.0	32.4	78.3
P(bar)	120.0	120.0	120.0	120.0	1.30	120.0	120.0	119.9	118.4	119.9	119.9	55.00	54.00	53.0	8.00	119.9	119.9	450.0
MMSm³/d	90.15	2.05	36.63	50.00	1.43	4.15	54.16	54.03	0.13	5.42	5.00	2.03	2.97	1.04	1.93	49.02	50.96	50.96
%Vapor	53.20	0.00	0.00	100	0.00	100	100	100	0.00	0.00	100	0.00	100	100	100	100	100	0.00
%CO ₂	39.72	78.28	0.13	68.81	0.80	71.12	68.97	69.13	0.21	69.13	69.13	78.33	62.84	19.92	85.95	69.13	69.77	69.77
%CH ₄	14.59	12.58	0.00	25.22	0.06	19.41	24.77	24.82	0.00	24.82	24.82	12.58	33.20	69.13	13.85	24.82	24.41	24.41
%C ₂ H ₆	1.36	2.47	0.00	2.28	0.11	3.33	2.36	2.37	0.00	2.37	2.37	2.47	2.29	6.49	0.04	2.37	2.28	2.28
%C ₃ H ₈ %i-C ₄ H ₁₀ %C ₄ H ₁₀ %i-C ₅ H ₁₂ %C ₅ H ₁₂ %C ₆ H ₁₄ %C ₇ H ₁₆ %C ₈ H ₁₈ %C ₉ H ₂₀ %C ₁₀ H ₂₂ %C ₁₁ H ₂₄	0.75 0.13 0.29 0.09 0.14 0.15 0.21 0.23 0.18 0.16 0.11	1.96 0.41 0.95 0.32 0.48 0.46 0.47 0.44 0.30 0.22 0.14	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0	1.21 0.21 0.44 0.14 0.20 0.19 0.20 0.19 0.13 0.10 0.06	0.42 0.23 0.81 0.63 1.19 2.42 6.34 8.30 7.40 7.29 4.86	2.52 0.49 1.16 0.35 0.52 0.34 0.18 0.07 0.01 0.00 0.00	1.31 0.23 0.50 0.15 0.22 0.20 0.20 0.18 0.12 0.09 0.06	1.31 0.23 0.50 0.15 0.22 0.20 0.20 0.18 0.12 0.09 0.06	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0	1.31 0.23 0.50 0.15 0.22 0.20 0.20 0.18 0.12 0.09 0.06	1.31 0.23 0.50 0.15 0.22 0.20 0.20 0.18 0.12 0.09 0.06	1.96 0.41 0.95 0.32 0.49 0.46 0.47 0.44 0.30 0.22 0.14	0.86 0.10 0.19 0.04 0.05 0.02 0.01 0.00 0.00 0.00	2.46 0.30 0.54 0.11 0.13 0.06 0.03 0.01 0.00 0.00	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0	1.31 0.23 0.50 0.15 0.22 0.20 0.20 0.18 0.12 0.09 0.06	1.26 0.22 0.48 0.15 0.22 0.19 0.19 0.18 0.12 0.08	1.26 0.22 0.48 0.15 0.22 0.19 0.19 0.18 0.12 0.08 0.06
%C ₁₂ H ₂₆	0.13	0.12	0.00	0.05	6.62	0.00	0.05	0.05	0.00	0.05	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05
%C ₁₃ H ₂₈	0.09	0.08	0.00	0.04	4.41	0.00	0.03	0.03	0.00	0.03	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03
%C ₁₄ H ₃₀	0.12	0.06	0.00	0.03	6.45	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02
%C ₁₅ H ₃₂	0.07	0.04	0.00	0.02	3.87	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
%C ₁₆ H ₃₄	0.05	0.02	0.00	0.01	2.58	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
%C17H36	0.07	0.02	0.00	0.01	4.07	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
%C18H38	0.04	0.01	0.00	0.00	2.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C19H40	0.03	0.02	0.00	0.00	1.63	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01
%C20+	0.43	0.00	0.00	0.00	27.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%N2	0.15	0.08	0.00	0.27	0.00	0.11	0.26	0.26	0.00	0.26	0.26	0.08	0.38	0.80	0.16	0.26	0.26	0.26
ppm H ₂ S ppm H ₂ O %H ₂ O	29.65 40.70	67.29 676.7 0.07	0.00 99.87	48.18 1944 0.194	5.28 17.77	91.96 3802 0.380	51.52 2363 0.236	51.64 1.00	0.00 99.78	51.64 1.00	51.64 1.00	67.34 1.97	40.91 0.34	12.97 0.11	55.95 0.46	51.64 1.00	51.81 0.98	51.81 0.98

Uma característica de grande importância no processo *MS+JT+MP* é sua alta capacidade de desidratação do fluido de alimentação em condições supercríticas (aprox. 68% CO₂, 2363 ppm-mol H₂O, pressão de 120 bar). Ao passar pela unidade de peneiras moleculares (*MS*), é obtido o teor de 1 ppm-mol de H₂O nas correntes de gás combustível ou gás de exportação, e ainda, considerando o efeito de concentração produzido pelas membranas, até 10 ppm-mol H₂O na corrente rica em CO₂ (permeado), que seguirá para injeção. Esse resultado traz uma condição de altíssima segurança para a injeção da corrente no reservatório, evitando qualquer possibilidade de formação de hidratos ou ocorrência de corrosão nas linhas de injeção. Entretanto, há consequências em termos de custos, como será mostrado nas seções **5.3 e 5.4**, uma vez que a alta vazão do fluido supercrítico (aprox. 54,16 milhões Sm³/d) leva à necessidade de 12 vasos de alta pressão preenchidos com peneiras moleculares, de dimensões muito maiores do que hoje usualmente é utilizado, levando a grandes valores para os custos iniciais de investimento (*FCI*) para esse processo.

À jusante dos vasos de peneiras, o fluxo de gás alimenta a unidade de separação de CO₂ por permeação em membranas para produzir gás combustível (GC) ou gás de exportação, passando antes pela válvula JT para remoção de condensados C3+, que são reciclados para o separador *HPS* aumentando a produção de óleo. As limitações do *JT* são bem conhecidas: uma grande despressurização (até cerca de 65 bar) é aplicada produzindo uma queda de temperatura e condensando C3+, aprox. 2,03 milhões Sm³/d, para uma alimentação de 5,0 milhões Sm³/d – caso em que se deseja processar na unidade de membranas apenas o suficiente para produzir gás combustível para o suprimento da demanda energética da plataforma. O gás, agora pobre, é aquecido a 62°C e então alimenta a unidade *MP*, produzindo gás combustível (1,04 Milhões Sm³/d, contendo 19,92% CO₂, para o caso de alimentação de 2,97 Milhões Sm³/d) e 1,93 Milhões de Sm³d de permeado rico em CO₂ (aprox. 86%mol) à pressão de 8 bar, o que requer potência de compressão relevante para chegar à pressão de 120 bar, para ser alimentado no compressor principal de CO₂ (MC gas).

5.2. Esquema 2: *TEG+JT+PM*

Inicialmente, foi considerada a alternativa de processo em que a desidratação do gás é realizada por absorção em trietilenoglicol através de torres contactoras gáslíquido. Esse tipo de processo de desidratação tem importância histórica, pois praticamente a desidratação de gás natural nos primeiros desenvolvimentos da produção offshore no Brasil, na Bacia de Campos, foi baseada nessa tecnologia. Entretanto, os dados de simulação de processo indicaram que este cenário de alta pressão (120 bar) e alto teor de CO2 apresenta-se como um grande desafio à aplicação do sistema de absorção com TEG. Nessas condições, o CO2 comportase como solvente para o TEG, levando a arrastes e grandes perdas do agente higroscópico no gás tratado. Neste cenário faz-se necessário repor o TEG a uma taxa de 27 toneladas/dia para manter o processo funcionando, o que torna esse conceito inviável. Na tentativa de minimizar as perdas de TEG pela diminuição da pressão na corrente de gás a ser tratado (para 80 bar), o dimensionamento do sistema levou ainda à obtenção de torres de grandes diâmetros (2 m) e altura (10 m), e por consequência do abaixamento da pressão do gás de entrada para 80 bar, a uma alta potência requerida nos sistemas de compressão à jusante e altos valores de emissões de CO₂ (que será detalhado para os outros sistemas mais adiante).

Diante dos resultados técnicos, o esquema **TEG+JT+PM** foi desconsiderado para fins de maiores investigações econômicas no presente trabalho, restando para estudos de comparação e busca daquele que traz os melhores resultados para esse cenário, os esquemas de processo **MS+JT+MP** e **SS+SS**.

5.3. Esquema 3: SS + SS

O Esquema 3 compreende o conceito de processo com a Desidratação de Gás Natural via **Separação Supersônica** concomitante com remoção de hidrocarbonetos e remoção de CO₂ em um segundo dispositivo de **Separação Supersônica**. Esse é o processamento **SS+SS**. Nesse conceito são produzidos cerca de 105.400 bbl/d de óleo 37°API com a seguinte composição molar:

Tabela 9. Composição do óleo resultante no processamento MS+JT+MP.

Componente	% mol.	Componente	% mol.
CO2	0,64	C11H24	4,90
CH4	0,05	C12H26	5,93
C2H6	0,09	C13H28	3,96
C3H8	0,46	C14H30	5,21
iC4H10	0,37	C15H32	3,13
nC4H10	1,64	C16H34	2,08
iC5H12	1,88	C17H36	3,25
nC5H12	3,71	C18H38	1,95
C6H14	5,80	C19H40	1,30
C7H16	8,81	C20+	19,21
C8H18	10,10	H2S (ppm)	4,21
C9H20	8,18	H2O (ppm)	18,93
C10H22	7,35		

A Figura 49 apresenta o PFD de todo o processo, desde a elevação da produção do reservatório, passando pela separação Óleo/Gás/Água a alta pressão (120 bar), até o tratamento na planta de gás segundo o conceito **SS+SS**. A Tabela 10 apresenta os dados das principais correntes do processo, para o caso de injeção de todo o gás, a menos do necessário para geração de gás combustível.

A Unidade 1 SS remove água do fluido de alimentação até o nível de 95,90 ppmmol, enquanto reduz o teor de C3+ de 4,83% para 2,15%mol. A corrente bifásica de condensado do SS contendo água e componentes C3+ (*L+W-SS*), a uma vazão de 5,29 Milhões de Sm³/d, é aquecida no separador LTX a 20°C (para evitar a

formação de hidratos) e reciclada para o separador de entrada HPS, o que aumenta a produção de óleo. Uma vez que nenhuma fase gasosa foi formada no LTX para este caso, a corrente bifásica (*L+W-LTX*) tem a mesma composição que a corrente (*L+W-SS*).

Parte da corrente *SS-Gas* (aprox. 8,7 Milhões Sm³/d) passará por resfriamento até atingir temperatura de -22°C e alimenta a Unidade 2 de SS para separação de CO₂ e produção de gás combustível (1,3 milhões Sm³/d), contendo 21,85%mol de CO₂. Para o caso de reinjeção total, o fluido para EOR resulta da adição do *header de SS-Gas* (SSGH) às correntes ricas em CO₂ (GFLS, GCO₂, LCO₂) e terá aprox. 71%mol de CO₂ e 98,39 ppm-mol de H₂O.

Os parâmetros de projeto (conforme Figura 33) para as Unidades 1 e 2 SS e os resultados obtidos pelo SS-UOE para as Unidades 1 e 2 SS são exibidos na Tabela 11. Nesta tabela a vazão molar de GN na Unidade 2 SS (remoção de CO₂) é menor devido à produção de GC apenas, o necessário para geração de energia conforme demanda da unidade. Para o caso de produção de gás de exportação a vazão será maior e exigirá maior número de dispositivos SS (em torno de 12). Para o fluxo de gás principal vindo do separador HPS, exige-se uma unidade SS para WDPA/HCDPA composta por 12 dispositivos SS paralelos. A composição da entrada no SS para a remoção de CO2 também é diferente do fluxo principal de GN, uma vez que é previamente refrigerada (através de trocadores de calor, que utilizam as correntes de saída do vaso à jusante, e um circuito refrigerante com CO₂), promovendo a condensação de CO2 e a separação de fases em vaso flash, à montante da captura de CO₂ no dispositivo SS. Esta pré-remoção de CO₂, reduzindo seu teor no GN de cerca de 68%mol para 45%mol é o que permite que o SS diminua o teor de CO₂ no GC para cerca de 22%, sem a ocorrência de freeze-out. No trabalho publicado durante este doutorado (Melo et. al 2019, Apêndice A), foi mostrado o caminho SS no plano P x T com os respectivos envelopes de fases das

correntes de alimentação e produtos para os dispositivos SS, detalhados na Figuras 49 e 50.

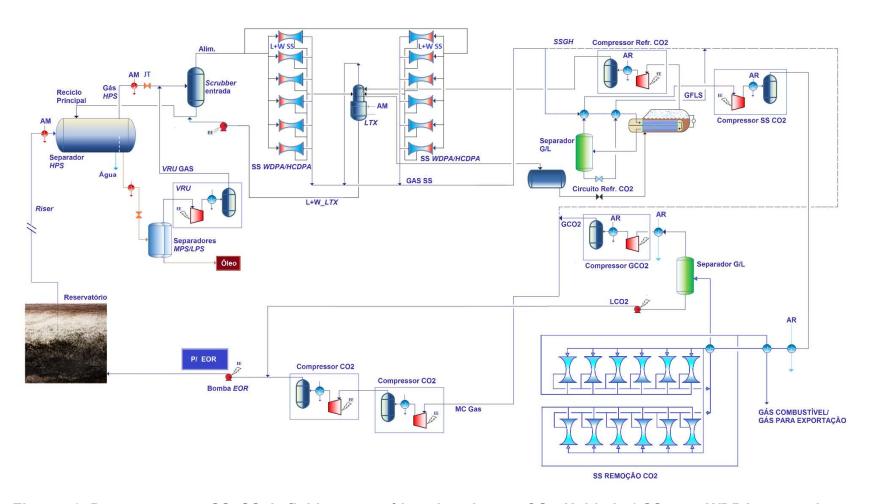


Figura 49. Processamento SS+SS de fluido supercrítico ultra-rico em CO₂: Unidade 1 SS para WDPA concomitante com HCDPA, e Unidade 2 SS para remoção de CO₂.

Tabela 10. Correntes principais do conceito de processamento SS+SS para GN ultra-rico em CO₂

Sistema	Separador HPS Oleo VRU					Pr	Primeira Unidade SS WDPA+HCDPA			Segunda Unidade SS Remoção CO₂				Comp Prin	EOR		
Corrente	Riser	Reciclo Principal	Água	HPS- Gas	Òleo Final	VRU- Gas	Alim.	Gas SS	L+W SS	L+W_ <i>LTX</i>	Alim.	GC/ GE	GCO2	LCO2	SSGH	MC- Gas	Fluido EOR
T(°C)	30.0	36.4	32.5	32.5	42.5	45.0	46.3	37.7	-17.0	20.0	-22.0	35.0	45.0	16.3	37.7	38.0	80.2
P(bar)	120.0	120.0	120.0	120.0	1.30	80.50	80.50	53.74	53.74	53.74	84.00	36.08	53.74	240.0	53.74	53.74	450.00
MMsm³/d	90.15	8.31	36.76	52.24	2.00	7.44	56.68	51.39	5.29	5.29	2.07	1.30	0.63	0.14	42.71	49.96	50.09
%Vapor	53.20	0.00	0.00	100	0.00	100	100	100	0.00	0.00	100	100	100	0.00	100	100	0.00
%CO ₂	39.72	54.39	0.13	67.31	0.64	68.51	68.52	69.57	58.39	58.39	45.34	21.85	83.50	92.90	69.57	70.74	70.80
$%CH_{4}$	14.59	6.91	0.00	23.55	0.05	19.12	23.70	25.60	5.20	5.20	51.02	74.73	12.59	2.62	25.60	24.38	24.32
$%C_2H_6$	1.36	2.76	0.00	2.34	0.09	3.15	2.43	2.39	2.85	2.85	2.18	2.06	2.52	1.74	2.39	2.40	2.40
%C₃H ₈	0.75	4.81	0.00	1.62	0.46	2.89	1.69	1.29	5.55	5.55	0.59	0.25	1.04	1.67	1.29	1.32	1.32
%i-C4H10	0.13	1.97	0.00	0.41	0.37	0.80	0.41	0.21	2.32	2.32	0.06	0.01	0.10	0.29	0.21	0.22	0.22
$%C_4H_{10}$	0.29	6.04	0.00	1.08	1.64	2.25	1.06	0.44	7.07	7.07	0.09	0.01	0.14	0.57	0.44	0.46	0.46
%i-C5H12	0.09	3.25	0.00	0.47	1.88	0.91	0.42	0.09	3.60	3.60	0.01	0.00	0.01	0.09	0.09	0.09	0.09
$%C_5H_{12}$	0.14	5.09	0.00	0.72	3.71	1.32	0.60	0.10	5.47	5.47	0.01	0.00	0.01	0.08	0.10	0.10	0.10
%C ₆ H ₁₄	0.15	3.67	0.00	0.53	5.80	0.51	0.32	0.02	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02
%C7H16	0.21	2.41	0.00	0.37	8.81	0.09	0.16	0.00	1.65	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_8H_{18}$	0.23	2.12	0.00	0.33	10.10	0.02	0.10	0.00	1.03	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C ₉ H ₂₀	0.18	1.38	0.00	0.22	8.18	0.00	0.04	0.00	0.44	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{10}H_{22}$	0.16	0.97	0.00	0.15	7.35	0.00	0.02	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{11}H_{24}$	0.11	0.65	0.00	0.10	4.90	0.00	0.01	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{12}H_{26}$	0.13	0.53	0.00	0.08	5.93	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{13}H_{28}$	0.09	0.35	0.00	0.06	3.96	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{14}H_{30}$	0.12	0.28	0.00	0.04	5.21	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{15}H_{32}$	0.07	0.17	0.00	0.03	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C16H34	0.05	0.11	0.00	0.02	2.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C ₁₇ H ₃₆	0.07	0.09	0.00	0.01	3.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{18}H_{38}$	0.04	0.05	0.00	0.01	1.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{19}H_{40}$	0.03	0.12	0.00	0.02	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{20+}$	0.43	0.01	0.00	0.00	19.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\%N_2$	0.15	0.03	0.00	0.25	0.00	0.12	0.25	0.27	0.02	0.02	0.71	1.09	0.07	0.01	0.27	0.25	0.25
ppm H ₂ S	29.65	81.91	0.00	51.57	4.21	85.63	55.08	51.61	88.83	88.83	28.56	12.57	52.34	70.94	51.61	52.57	52.52
ppm 1125 ppm H2O	27.03	18396	0.00	2584	18.93	2972	2666	95.90	27651	27651	7.93	0.06	6.58	88.66	95.90	98.41	98.39
%H2O	40.70	1.84	99.87	2001	10.75	0.297	0.267	75.70	2.765	2.765	/./5	0.00	3.20	30.00	25.70	, 0. 11	0.57

Tabela 11. Dimensionamento SS (Unidades 1 e 2) e resultados obtidos com SS-UOE.

Items Especificados	WDPA/ HCDPA Unidade SS 1	Captura de CO ₂ Unidade SS 2	Valores Calculados pela SS-UOE	WDPA HCDPA	Captura de CO ₂
No.de SS	12	1	D⊤(m)	0,0662	0,03573
D _I (m)	0,10	0,08	L _C (m)	0,0752	0,1573
Do(m)	0,12	0,09	L _D (m)	0,1486	0,6219
α(°)	12,67	15	L(m)	0,2238	0,7792
β(°)	2,66	2,5	L ^{Choque} (m)	0,1596	0,2560
Ma ^{Choque}	1,52	1,6	L ^{Difusor} (m)	0,0642	0,5232
η ^{EXP} %	100	100	P _{BS} (bar)	25,60	21,70
η ^{CMP} %	100	100	T _{BS} (°C)	-16,78	-61,10
P ^{Alim} (bar)	80,5	84,0	Ma _{BS}	1,3114 ^b	0,9651 ^{b,c}
T ^{Alim.} (°C)	45	-22	P ^{Discarga} (bar)	53,74	36,58
MMSm ³ /d	56,7	2,07	T ^{Discarga} (°C)	37,73	-28,55
%C3 ⁺ Alim.	4,83%	0,75%	%Condensado	$9,33\%^{d}$	37,10% ^e
ppmH ₂ O ^{Alim.}	2666	7,93	REC%molH2O	96,74%	99,50%
%CO ₂ Alim.	68,52%	45,34%	REC%molC3+	11,70%	10,14%
			REC%CO ₂	7,95%	69,69%
3Dana a accarda			%P Recup.	66,76%	43,55%

^aPara o caso de produção apenas de GC.Para produção de GE, o número de SS subirá para 12 ^bApós remoção de condensado

Na Figura 50 a curva *WDP* também está presente, o que mostra que, assim que o GN entra no dispositivo SS e é expandido, ocorre a condensação de hidrocarbonetos mais pesados, com condensação de água posteriormente, quando a curva WDP é atingida pelo caminho SS. Pouco antes do choque, a fase líquida formada é removida, gerando o envelope de fases de um GN tipicamente pobre. Na Figura 50 não há curva WDP, já que o GN já está desidratado. Nesse caso, a vazão de alimentação está próxima ao seu ponto crítico, entrando no SS em uma expansão isentrópica mais vertical. A temperatura mínima alcançada dentro do SS é de 212 K, a 21,7 bar, o suficiente para condensar 69,7% do CO₂ alimentado.

^cSem ocorrência de Choque normal

^dCondensado Total (39% mol HCs + 3% mol H₂O + 58% mol CO₂)

^eCondensado Total (15% mol HCs + 0% mol H₂O + 85% mol CO₂)

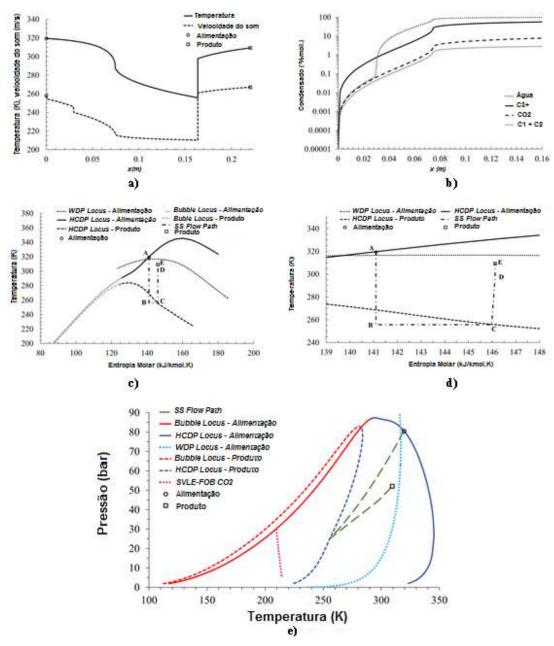


Figura 50. Unidade 1 SS da alternativa SS+SS. (a) T (k) e c (m/s) em função da posição axial no SS (m); (b) Condensado (%mol) em função da posição (m); (c) Caminho percorrido no SS no plano TxS com o envelope VLE da alimentação, o locus WDP (ponto de orvalho de água) da alimentação e envelope VLE do gás pobre obtido como produto; (d) figura (c) aumentada; (e) Caminho percorrido no SS no plano PxT com o envelope VLE da alimentação, curva WDP da alimentação e envelope VLE do gás pobre obtido como produto

A Figura 50a mostra as curvas de Temperatura (K) e a velocidade do som multifásica c (m/s) em função da posição axial x (m) para a Unidade 1 SS com "assinaturas" típicas de SS, como singularidades de gradiente espacial $-\infty$ na "garganta" do bocal (x=Lc=0,0752m) onde o fluxo é sônico (Ma = 1) (de Medeiros et al., 2017). As duas inflexões repentinas no perfil c (x) próximo à entrada (x = 0) e a x \pm 0,03m

correspondem, respectivamente, ao início das condensações C3+ e água (Fig. 50b, perfis de condensação). As descontinuidades verticais dos perfis de Temperatura e velocidade do som (c) correspondem ao choque normal após a retirada do condensado ao final do bocal laval (x = L^{Laval} = L^{Shock} = 0,1596m). A partir desse ponto, ambos os perfis são monótonos, correspondentes à compressão isentrópica através do difusor final, atingindo temperatura de saída de 37,73°C e Pressão de saída de 53,74 bar.

A operação da Unidade 1 SS também é mostrada nos diagramas nas Figs. 51c-51d (49d amplia 49c). T x S é útil para verificar a obediência à Segunda Lei da Termodinâmica ao longo do caminho do SS. O segmento AB é o caminho de expansão isentrópica que termina dentro do envelope *VLE* do produto de gás pobre (SS-Gas). À medida que o líquido é retirado, o caminho se move isotermicamente no segmento BC, terminando no local do ponto de orvalho do gás tratado (SS-Gas). Em C, o choque normal adiabático irreversível ocorre através do segmento CD, aumentando a entropia molar SS-Gas (Fig.49d). Finalmente, DE representa a compressão isentrópica através da seção do difusor final.

As figuras 51a e 51b relatam transições axiais através do bocal da Unidade 2 SS. Os perfis de condensação em função da posição x (m) estão representados na Fig. 51b, mostrando o caminho SS começando com alta condensação de todas as espécies. O motivo tem a ver com o estado de entrada: na Unidade 2 SS, o fluido de entrada é bifásico, praticamente na curva de ponto de bolha (aprox. 100% líquido) e muito próximo ao ponto crítico (Fig. 51c); isto é, alta compressibilidade é esperada. À medida que a expansão ocorre, o C1-C2 se vaporiza novamente, enquanto o CO2 se vaporiza novamente com menos intensidade e depois se acumula substancialmente como líquido. A Fig. 51a relata a fração de vapor molar na posição x = L^{Laval}, Ma_{BS} e o conteúdo final de CO2 no fluido "descarbonatado" em função de Machoque, um parâmetro de projeto SS. O Ma^{choque} expressa o Ma mais alto (e o menor T = T_{BS} = e P = P_{BS}) no caminho SS. Ma_{BS} é o valor de Ma imediatamente antes do choque e após a retirada do condensado, mostrando o fluxo como subsônico após a retirada do líquido (Ma_{BS} = 0,9651) para Ma^{choque} = 1,6, escolhido para evitar cruzar o limite do SVLE (equilíbrio sólido-líquido-vapor) de freeze-out de CO₂ em Ma^{choque}= 1,65 (Fig. 51a).

As Figuras. 50e e 51c exibem o caminho SS no plano P x T com envelopes *VLE* de alimentação e produto para ambas as unidades SS. Na Fig. 49e, a curva do ponto de orvalho da água de alimentação (WDP) está presente, mostrando que o fluido supercrítico bruto na entrada da primeira unidade SS condensa C3+ desde o início, com posterior condensação de água quando a curva WDP é cruzada. Pouco antes do choque, o condensado L+W (água-C3+) é removido, gerando o envelope *VLE* mais estreiro do fluido resultante. Na Fig. 50c não há curva WDP, uma vez que a segunda unidade SS trabalha com alimentação de 100 ppm-mol de H2O. A temperatura mínima na Unidade 2 SS ocorre em Ma = Ma^{choque} = 1,6, onde o condensado (± 69,7% do CO2 de alimentação) é retirado com T=T_{BS}=-61,15°C, P=P_{BS}=21,7 bar. Logo após a remoção do condensado, Ma cai para Ma_{BS} subsônico = 0,9651, não havendo choque normal na Unidade 2 SS.

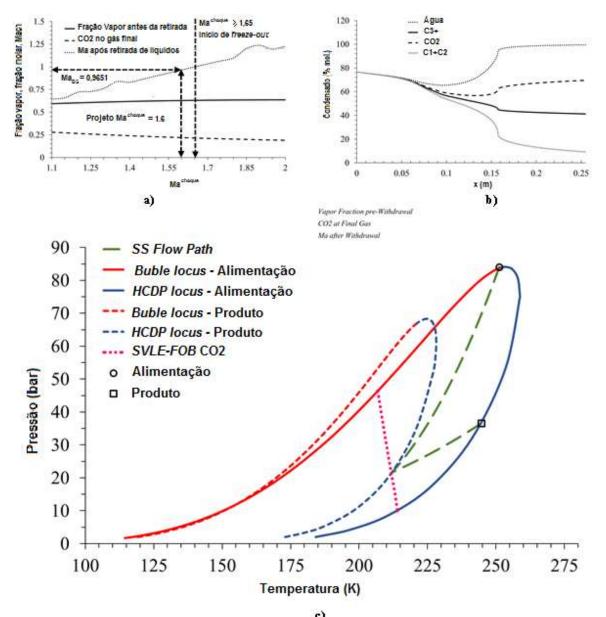


Figura 51. Unidade 2 SS da alternativa SS+SS: (a) MaBS, fração vapor e fração molar de CO2 do produto "descarbonato" em função de Machoque; (b) Condensado (% mol.) em função da posição axial x (m); (c) Caminho percorrido no SS no plano PxT com envelope SVLE da alimentação, fronteira do freeze-out de CO2 e envelope SVLE do gás "descarbonatado".

5.4. Comparação técnica entre as alternativas de processo para o caso de reinjeção total do Gás

As comparações entre as alternativas de conceitos de processo **MS+JT+MP** e **SS+SS** são feitas em termos de produção de óleo, teor de H₂O no fluido para *EOR*, demanda de energia, emissões de CO2, *FCI* e VPL, nas Figuras 52 e 53. A Tabela 12 apresenta as vazões principais dos processos **MS+JT+MP** e **SS+SS**.

Tabela 12. Vazões das principais correntes nos processos (MMSm³/d).

Corrente	SS+SS	MS+JT+MP
Riser	90,15	90,15
Fluido para <i>EOR</i>	50,09 ^a	50,96 ^b
Gás combustível	1,30°	1,04 ^d
Reciclo Principal	8,31	2,05
Condensados (Água + C3+)	5,29	2,03
Gas <i>HPS</i>	52,24	50,01
CO ₂ Capturado no Fluido de <i>EOR</i>	0,65611	1,661921
CH4 Capturado no Fluido de <i>EOR</i>	0,078585	0,267744
Emissões de CO ₂	1,31989	1,1945
Óleo	2,0	1,43

^a70.8%mol CO₂. ^b69.8%mol CO₂.

A demanda de energia do processo **SS+SS** (Figura. 52c) é de 167,2 MW, enquanto **MS+JT+MP** requer apenas 105 MW, uma conseqüência da despressurização do fluido supercrítico a 81 bar para alimentar a Unidade 1 SS, enquanto a peneira molecular (*MS*) trabalha em alta pressão mantendo o fluido seco em 120 bar, envolvendo apenas um estágio no compressor principal no conceito **MS+JT+MP**, enquanto o conceito **SS+SS** requer dois. Assim, 1,3 MMSm³/d de GC com teor de CO₂ de 21,85%mol é produzido em **SS+SS**, onde as principais unidades de demanda de energia compreendem o compressor principal e a bomba de fluido EOR representando 58,4% e 26,1% da potência total, respectivamente. Enquanto isso, o GC de **MS+JT+MP** é de apenas 1,04 MMSm³/d com teor de CO2 de 19,92%mol. Em outras palavras, **MS+JT+MP** produz um GC melhor com vazão menor, emitindo 1,195

^cTeor(%mol): 21,85%CO₂, 74,73%C1, 2,06%C2, 0,25%C3, 0,02%C4.

^dTeor(%mol):19,92%CO₂, 69,13%C1, 6,49%C2, 2,46%C3, 0,84%C4, 0,24%C5, 0,06%C6, 0,03%C7.

MMSm³/d de CO₂ (Tabela 11), enquanto **SS+SS** emite 1,32 MMSm³/d de CO₂, um valor 9,5% maior.

Considerando a Tabela 13, o *FCI* do processo **SS+SS** atinge 936,6 MMUSD, com lucro bruto anual GAP variando (conforme cenário de transição da matriz energética) de 1042 a 3066 MMUSD/ano, e VPL variando de 4040 a 11916 MMUSD, após 21 anos operacionais. O processo **MS+JT+MP** alcança um investimento 11% maior e menor lucratividade: *FCI* = 1045 MMUSD, *GAP* variando de 1008 a 2998 MMUSD/ano e *VPL* variando de 3677 a 11113 MMUSD. A inferioridade econômica do **MS+JT+MP** é explicada pelas Figuras 52 e 53.

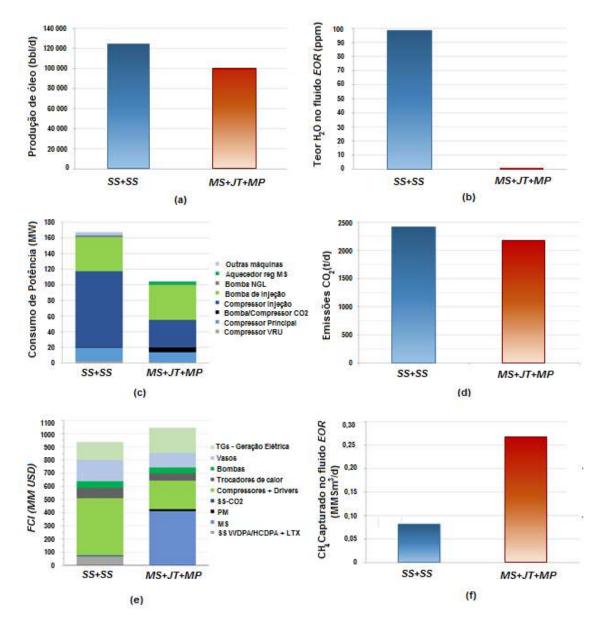


Figura 52. Conceito SS+SS *versus* MS+JT+MP: (a) Produção de óleo; (b) Teor de água (ppm) no fluido para *EOR*; (c) Consumo de potência; (d) Emissões de CO₂; (e) FCI; (f) CH₄ capturado no fluido de *EOR* (Adaptado de Melo *et al 2019*).

A Figura. 52a mostra o processo **SS+SS** com maior produção de óleo, uma conseqüência de sua maior reciclagem de condensado L+W (água-C3+) da primeira unidade SS (5,29 MMSm³/d, 58,4%mol CO₂) versus o modesto condensado altamente carbonatado da unidade JT de **MS+JT+MP** (2,03 MMSm³/d, 78,3%mol CO₂) na Tabela 8. Essa reciclagem afeta a produção de óleo, porque as espécies mais pesadas barradas na Unidade 1 SS e em JT se acumulam no *HPS*, aumentando os respectivos efluentes de óleo. A Figura 52a informa que SS é melhor coletor de C3+ que JT, enquanto a Figura 52b revela a unidade de peneiras moleculares (MS)

do processo **MS+JT+MP** como removedor de água mais eficiente que a Unidade 1 SS. Mas, esta é uma pequena vantagem, uma vez que o valor aproximado de 100 ppm-mol para o teor de água deixado pela Unidade 1 SS no fluido de *EOR* não implica em problema operacional, enquanto o teor de 1 ppm-mol de água deixado no gás pelas peneiras moleculares causa um efeito devastador em termos de *FCI*, já que requer 12 vasos de leito de diâmetro 4,1m e altura de 11,24m. Isso é confirmado na Figura. 52e, mostrando o *FCI* dos vasos de peneiras como a maior parte do *FCI* do processo **MS+JT+MP**.

Finalmente, a Figura. 52d relata as maiores emissões de CO₂ de **SS+SS** em relação a **MS+JT+MP** (Tabela 12), uma consequência do maior consumo de energia (Figura. 52c). Deve-se notar que as emissões de **SS+SS** e **MS+JT+MP** não estão na mesma proporção dos respectivos consumos de energia. O motivo corresponde às diferentes composições e valores de aquecimento dos gases combustíveis de **SS+SS** e **MS+JT+MP** (Tabela 12, notas de rodapé). O GC de **SS+SS** é altamente "descarbonizado" (isto é, hidrocarbonetos com maior razão atômica H/C) graças à extração profunda de espécies pesadas na Unidade 2 SS, levando ao GC rico em CH₄ e CO₂, enquanto no processo **MS+JT+MP** a permeação faz exatamente o oposto; isto é, enriquece o retido (GC) em espécies pesadas (menor razão atômica H/C), uma vez que praticamente apenas o CO₂ e o CH₄ permeiam através da membrana. Em conexão com as idiossincrasias de permeação por membrana, a Figura 52f relata **MS+JT+MP** com maior captura de CH₄ no fluido de *EOR* (Tabela 12), uma conseqüência da baixa seletividade CO₂/CH₄ de permeação em membrana em comparação com a Unidade 2 SS que preserva a maior parte do CH₄ no GC.

5.5. Comparação econômica entre as alternativas de processo para o caso de reinjeção total do Gás

A Tabela 13 apresenta os resultados dos cálculos econômicos para os dois conceitos de processo **SS+SS** e **MS+JT+MP**, aplicados nos diferentes cenários de transição da Matriz Energética, conforme apresentado na seção 2.1 (Figura 1).

Tabela 13. Resultados econômicos dos conceitos de processamento de GN rico em CO₂ versus cenários de transição de matriz energética.

Processo	Cenário	FCI (MMUSD)	COM (MMUSD/y)	REV* (MMUSD/y)	GAP* (MMUSD/y)	VPL (MMUSD)	Diferença** (%)
	1			3290	2998	11113	-
MS+JT+MP	2	1045,0	292,0	2259	1967	7486	-
	3			1300	1008	3677	-
	1	-		3347	3066	11916	+7,2
SS+SS	2	936,6	280,3	2300	2020	7970	+6,5
	3			1322	1042	4040	+9,8

^{*}Valores médios nos 21 anos considerados

A Figura 53 apresenta o comportamento no tempo do Valor Presente Líquido (*VPL*, *MMUSD*) para os dois conceitos de processo **SS+SS** e **MS+JT+MP** aplicados nos diferentes cenários de transição da matriz energética.

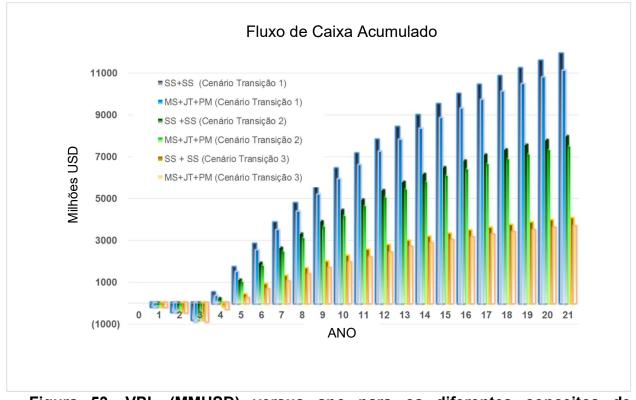


Figura 53. VPL (MMUSD) versus ano para os diferentes conceitos de processamento nos cenários futuros de transição da matriz energética.

^{**} Diferença do VPL de **SS+SS** em relação ao VPL de **MS+JT+MP**, no mesmo cenário de transição da matriz energética

O Cenário de Transição 1, de transições moderadas, é aquele em que os preços de óleo e gás são os mais altos, com média de preços de venda em 102 USD/bbl e 8 USD/MMBTU, respectivamente. Nesse cenário a diferença entre o VPL dos dois conceitos de processo é a mais alta, sendo o VPL do conceito **SS+SS** 803 MMUSD maior que o VPL do conceito **MS+JT+MP** (Tabela 12). Como o conceito de processo **SS+SS** recupera mais óleo na corrente de reciclo para o *HPS*, aumentando, por consequência, a sua produção de óleo, e ainda apresenta menor *FCI*, o maior ganho financeiro de **SS+SS** fica mais evidente.

No Cenário de Transição 2, com menores valores para o preço de óleo e gás que no Cenário de Transição 1, com médias de preço de venda de 73 USD/bbl e 6 USD/MMBTU, respectivamente, a diferença de VPL entre os dois conceitos diminui. Nesse cenário, o conceito **SS+SS** apresenta VPL 484 MMUSD maior que o VPL do conceito **MS+JT+MP**.

No Cenário de Transição 3, que apresenta mudanças mais intensas na matriz energética, priorizando fontes de energia renováveis, os valores para os preços de óleo e gás são os menores. A média para o preço de venda de óleo é 45 USD/bbl e a média para o preço de venda de gás é de 3 USD/MMBTU. O VPL do conceito **SS+SS** é agora 362 MMUSD maior que o VPL do conceito **MS+JT+MP**.

Nos três cenários, portanto, o conceito **SS+SS** sustenta maior ganho financeiro do que **MS+JT+MP**. Contribuem para isso o fato de que no conceito **SS+SS** a produção de óleo é maior, devido à maior eficiência de recuperação de hidrocarbonetos pesados que serão incorporados à fase óleo pela tecnologia supersônica, em comparação com a tecnologia Joule-Thompson, responsável por essa etapa no conceito **MS+JT+MP**. Além disso, o muito maior *FCI* do conceito **MS+JT+MP**, devido às dimensões dos vasos de desidratação preenchidos com uma grande quantidade de peneiras moleculares, e a maior demanda de compressão da corrente de permeado que sai das membranas a baixa pressão, explicam os maiores custos desse conceito e menores ganhos.

5.6. Comparação de processamento MS+JT+MP para dois objetivos: reinjeção total e exportação do gás

As seções 5.4. e 5.5 apresentaram os resultados técnicos e econômicos para os dois conceitos de processamento MS+JT+MP e SS+SS, em uma aplicação em que ambos os conceitos reinjetam a maior parte do GN rico em CO₂ e produzem gás combustível suficiente para o sustento de potência da planta de gás com a especificação de CO₂ em cerca de 20%mol. A questão que pode aparecer, do ponto de vista de discussão ambiental, é se esse teor remanescente de CO₂ deixado na corrente de retido (gás combustível) das membranas no processo MS+JT+MP ou na corrente de gás combustível tratado da Unidade 2 SS no processo SS+SS, representa dano ao meio ambiente, já que o teor remanescente de CO₂ corresponde a parte do CO₂ fóssil do reservatório e que estaria sendo emitido para a atmosfera em caso de queima destes gases combustíveis com ≈20%mol de CO₂.

A resposta a essa discussão deve levar em consideração que o cenário em estudo, que apresenta altas vazões de um gás que contém elevados teores de CO₂ é um cenário desafiador para a indústria, já que os conceitos tradicionalmente empregados, em vazões nominais de processamento muito menores, podem não apresentar ganhos satisfatórios, levando ao desinteresse no projeto de produção de um campo com essas características. Dessa forma, é necessário encontrar alternativas que busquem equilíbrio entre as finanças do projeto e emissões a patamares aceitáveis.

Para dar dados para uma discussão mais objetiva, foi modelado de forma simplificada, sem considerar a corrente de retorno de condensado C3+ para o separador água/gás/óleo de entrada, o processo MS+JT+MP em que todo o gás produzido, após desidratação e especificação do ponto de orvalho, é direcionado para uma grande unidade de permeação em membranas, a fim de tratar todo o gás e obter retido com teor de CO₂ de 3%mol. A partir da corrente retido, retira-se uma parte da mesma para utilização como gás combustível na plataforma, sendo o gás remanescente exportado com a especificação do teor de CO₂ em 3%mol. Esse é um processo MS+JT+MP com objetivo de exportação de gás. Apenas o processo MS+JT+MP poderia entregar gás com esse teor de CO₂ de 3%. O processo SS+SS precisaria de modificação drástica no conceito; por exemplo, o posicionamento de

uma torre de destilação à jusante da Unidade 2 SS para baixar o teor de CO2 para 3%mol, uma alternativa excessivamente complexa para plataformas *offshore* que escapa do escopo deste trabalho e não será considerada aqui.

Nesse sentido, praticamente todo o alto teor de CO₂ oriundo do reservatório é separado do gás natural e enviado para injeção no reservatório. Entretanto, há um grande custo energético para isso, pois a corrente de permeado, rica em CO₂, é obtida à pressão de 4 bar e deve passar por 4 estágios de compressão a fim de ter sua pressão elevada de 4 bar para 250 bar, atingindo a pressão de sucção do compressor/bomba de injeção, que elevará a pressão da corrente para 540 bar, possibilitando o seu envio para injeção em reservatório.

A Tabela 14 apresenta dados das correntes de alimentação, retido e permeado obtido do processo **MS+JT+MP**, em que todo o gás, após desidratação e ajuste de ponto de orvalho é enviado para separação de CO₂ na unidade de membranas.

Tabela 14. Dados das correntes relacionadas ao processo de Separação por Membranas (Caso exportação).

Corre	ente	Alimentação	Retido	Permeado
Temperatura	С	62	36,1	33,1
Pressão	kPa	5400	5200	400
Vazão molar	MMSm ³ /d	32,6	6,1	26,5
CO2	Fr. molar	0,6285	0,0309	0,7653
N2	Fr. molar	0,0038	0,0088	0,0026
C1	Fr. molar	0,3321	0,7728	0,2312
C2	Fr. molar	0,0229	0,1194	0,0008
C3	Fr. molar	0,0086	0,0460	0,0000
i-C4	Fr. molar	0,0010	0,0054	0,0000
n-C4	Fr. molar	0,0019	0,0102	0,0000
i-C5	Fr. molar	0,0004	0,0021	0,0000
n-C5	Fr. molar	0,0005	0,0027	0,0000
n-C6	Fr. molar	0,0002	0,0011	0,0000
n-C7	Fr. molar	0,0001	0,0005	0,0000
n-C8	Fr. molar	0,000	0,0000	0,0000
n-C9	Fr. molar	0,000	0,0000	0,0000
n-C10	Fr. molar	0,000	0,0000	0,0000

A Figura 54 apresenta as demandas energéticas para os diversos componentes da planta de gás no processamento **MS+JT+MP**, considerando dois objetivos: reinjeção

total do gás produzido (a menos do necessário para gás combustível) e tratamento total do gás produzido para gerar gás com teor de CO₂ 3%mol para exportação.

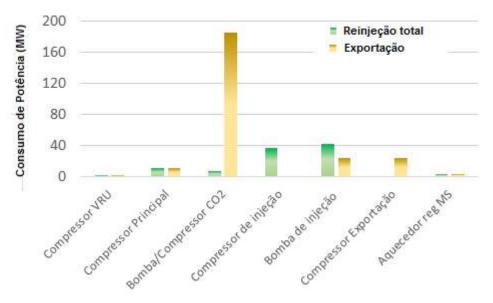


Figura 54. Demanda energética dos componentes do processamento MS+JT+MP, para dois objetivos: reinjeção total de gás e exportação de gás.

Como pode ser acompanhado na Tabela 14 e na Figura 53, ao fazer todo o gás produzido, após desidratação e especificação de ponto de orvalho de hidrocarbonetos, passar pela unidade de separação de CO2 por permeação em membranas, há uma explosão na demanda energética para compressão da corrente rica em CO2 obtida da membrana, o permeado. Quando comparado ao caso em que apenas o necessário para gerar gás combustível (com especificação do teor de CO2 em 20%mol) é tratado na unidade MP, há um grande aumento na vazão do gás permeado: 26,5 MMNm³/d. Trata-se de uma corrente quase 14 vezes maior (em relação a 1,93 MMNm³/d no caso reinjeção total), que precisa ter sua pressão elevada de 4 bar para 250 bar, a pressão de sucção do compressor/bomba de injeção. Dessa forma, no caso exportação, a demanda energética de compressão da corrente rica em CO2 obtida da membrana é de 185 MW, contra 6,1 MW no caso de reinjeção, conforme detalhado na Tabela 15. Esse resultado leva a uma demanda total de potência no caso de geração de gás para exportação (3%mol CO₂) de 252 MW, contra 104 MW no caso em que apenas o necessário para gás combustível (20%mol CO₂) é gerado. A Figura 55 apresenta as emissões de CO₂ para o processo MS+JT+MP segundo os dois objetivos, reinjeção do gás e exportação do gás (3%mol CO₂).

Tabela 15. Consumo de potência nos vários elementos de MS+JT+MP para os objetivos reinjeção de gás e exportação de gás.

Elemento da planta de	Potência (MW)				
gás	Reinjeção	Exportação			
Compressor Principal	12	12			
Compressor VRU	1	3			
Bomba/Compressor CO ₂	6	185			
Compressor de injeção	35				
Bomba de injeção	45	24			
Compressor Exportação	1	24			
Aquecedor reg MS	4	4			
TOTAL	104	252			

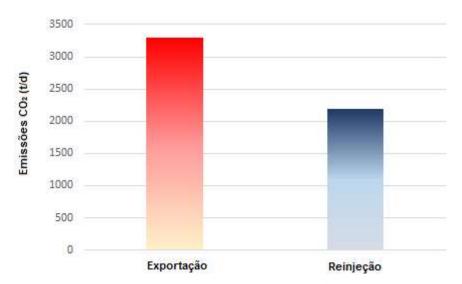


Figura 55. Emissões de CO2 na produção de potência para suprir a demanda do processo MS+JT+MP nos dois objetivos: produção de gás para exportação (3%mol CO2) e reinjeção.

O resultado obtido da simulação de processo mostrou que no caso de geração de gás para exportação, da vazão total de 6,1 MMSm³/d do retido obtido, cerca de 1,3 MMSm³/d são necessários serem usados como gás combustível a fim de gerar a energia para suprir a demanda de potência de 250 MW do processo. Portanto, apenas 4,8 MMSm³/d de gás a 3%mol CO₂ restará disponível para exportação. Além disso, as emissões de CO₂ no processo de produção de gás para exportação serão da

ordem de 3300 t/d contra 2200 t/d para o caso de reinjeção. Fica então evidente que o esforço adicional de fazer com que o processo especifique o gás em 3%mol de CO₂ no retido, passando toda a vazão de gás produzido, após desidratação e especificação de ponto de orvalho, pela unidade de membranas, leva a uma emissão de CO₂ 50% maior quando comparado à injeção total com produção de gás combustível a 20% CO₂, e não é a melhor solução do pondo de vista do meio ambiente.

6. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1. Conclusões

Um novo cenário de produção no Pré-Sal, caracterizado por apresentar altíssima vazão de gás (nominalmente, 50 Milhões Nm³/d), com elevado teor de CO₂ (aprox. 68%mol), bem como produção de 100 kbpd de óleo de excelente qualidade (produção nominal), foi investigado nesse trabalho. Esse é um projeto conhecido como Hub de gás, no qual outras unidades offshore produtoras enviam gás não tratado para essa que seria uma central offshore de processamento de gás, tornando a planta de processo das primeiras unidades produtoras mais simples. Não obstante, existem campos no Pré-Sal de valor estratégico para o país, de elevadíssima RGO em que as vazões de gás e óleo estariam nesses patamares, contendo teor de CO2 no gás produzido maiores que 60%, 70%, ou mesmo próximo a 80%mol. Se por um lado esses campos, por serem gigantes, apresentam um grande potencial de exploração e desenvolvimento, com expectativa de longos anos de produção, por outro, se configuram como desafios, uma vez que os conceitos de processo até então empregados no Pré-Sal, tanto em termos de tecnologias como em capacidade de processamento, podem não apresentar resultados favoráveis do ponto de vista econômico.

Nesse trabalho foram investigadas duas alternativas de conceitos de processamento. O primeiro conceito, tradicional, é baseado em desidratação de gás por peneiras moleculares (MS), seguida de especificação de ponto de orvalho (HCDPA) por expansão em válvula Joule-Thompson (JT) e separação de CO₂ por permeação em membranas (MP) – processo **MS+JT+MP**. O segundo conceito, não-convencional, é baseado em tecnologia de Separação Supersônica (SS), e prevê Unidade 1 SS para desidratação concomitante com especificação de ponto de orvalho, seguida de refrigeração e separação de CO₂ por Unidade 2 SS – processo **SS+SS**. Essas alternativas são investigadas para processamento de grande capacidade de fluido supercrítico rico em CO₂ em planta offshore com reinjeção total de fluido. As alternativas contemplam separação de óleo/gás/água, desidratação, HCDPA,

remoção de CO₂ para produção de GC e compressão/bombeamento do fluido para injeção em reservatório (EOR). Os resultados são comparados em termos de demanda de energia, emissões de CO₂, produção de petróleo e métricas econômicas.

Após o dimensionamento dos processos, foram obtidos os valores iniciais de investimento (FCI) bem como custos de operação, e ainda empregando os critérios e fórmulas para a análise financeira de projetos. Os resultados mostraram que o processo **SS+SS** possui um VPL cerca de 6,5 a 9,8% maior, conforme cenário de transição da matriz energética e que dita os futuros preços de venda de óleo e gás, e um investimento menor, de 10% (para FCI). Esses resultados são explicados pela FCI das unidades peneiras moleculares no processo MS+JT+MP além de demandas energéticas para a compressão da corrente rica em CO₂, obtida como permeado nas membranas. Contribui ainda para a obtenção de maiores valores de VPL no processo SS+SS, a sua maior produção de óleo, já que a Unidade 1 SS tem maior eficiência na obtenção de condensados do gás natural, quando comparado a JT, reciclando maior quantidade de condensado C3+ para o separador de entrada óleo/gás/água de alta pressão (HPS), que será incorporado ao óleo. Essa maior diferença na recuperação de óleo do processo SS+SS, refletindo positivamente no VPL, se sustenta inclusive no cenário de menores preços de venda de óleo e gás (Cenário 3 de Transição de Matriz Energética), o que mostra a importância do conceito SS+SS para aquele que é o cenário futuro mais desafiador para a indústria de óleo e gás.

Em relação à captura de CO₂, a Unidade 2 SS proposta é comparativamente melhor que a MP: apesar de sua maior complexidade, integração de calor e uso de refrigeração, a Unidade 2 SS é menor e apresenta menor *FCI* em relação à permeação por membrana do processo **MS+JT+MP** (Figura. 50e). Portanto, a melhor alternativa em termos econômicos é o processo **SS+SS**, composto por Unidades 1 e 2 SS para o enorme serviço de desidratação e remoção de CO₂. No entanto, o processo **SS+SS** produz 9,5% a mais de emissões de CO₂ que o **MS+JT+MP** convencional, sendo a principal razão para isso a pressão máxima de alimentação exigida pela Unidade 1 SS de 80,5 bar para evitar deficiências na velocidade do som devido à alta compressibilidade acima de 80.5 bar, o que força a despressurização

do enorme fluxo de fluido supercrítico bruto, impondo uma penalidade cara de recompressão a jusante, levando a um maior consumo de potência e emissões.

Uma última análise, do ponto de vista ambiental, sobre o teor de especificação de CO₂ no gás combustível, para o processo **MS+JT+MP** foi realizada. A questão que foi investigada se relaciona ao fato de que, aparentemente, impor a especificação de CO₂ no gás tratado a no máximo 3%mol seria o melhor a fim de evitar-se emissões de CO₂, já que uma especificação para o teor de CO₂ em 20%mol significaria, na prática, a emissão de parte do CO₂ encontrado no reservatório. Entretanto, essa é uma ideia falsa. As simulações mostram que para obter um teor de CO₂ de 3%mol no gás retido, fazendo todo o gás produzido após desidratação e especificação de ponto de orvalho passar pelas membranas, leva a uma explosão da demanda energética para a compressão da corrente rica em CO₂ obtida como permeado das membranas. Para atender a essa demanda energética, aumenta-se consideravelmente a necessidade de queima de gás combustível, resultando que, no caso em que a imposição do teor CO₂ em 3%mol no retido leva à emissão de 50% a mais de CO₂ em todo o processo, em relação ao caso em que a especificação é deixada em 20%mol de CO₂ para o gás tratado.

6.2. Futuros trabalhos

Como pode ser observado no trabalho desenvolvido nesse tese, a modelagem dos processos, tanto no esquema *MS+JT+PM* como *SS+SS*, foi feita tendo como objetivo a produção de gás combustível com teor de CO₂ de 20%. A produção dessa corrente contendo essa quantidade de CO₂ tem como objetivo minimizar as emissões de CO₂ no processo de geração de energia para suprimento da demanda energética da unidade de produção, conforme discutido na seção 5.6.

A partir desse importante objetivo estabelecido na simulação de processos, resultam propostas de futuros trabalhos, de forma a dar contiuidade ao estudo feito e, assim, torna-lo completo, os quais são descritos objetivamente a seguir:

Tornar o gás disponível para a Matriz Energética

Investigação de gasotudo para terra com 20% mol. de CO₂, integrando a solução SS +SS e planta de processo em terra para a retirada do teor remanescente de CO₂ do gás, permitindo assim a sua comercialização. Nesse caso, a solução global deverá prever um duto de retorno de CO₂ para EOR, o qual poderia receber também CO₂ do parque industrial e termelétricas.

Tornar a energia disponível

Solução *GTW* (*Gas-to-Wire*) com emissão zero gerando potência com o gás contendo 68% CO₂ em turbinas adequadas (sem pré-remoção de CO₂), sendo todo o CO₂ capturado em Pós-Combustão e injetado para *EOR*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1. Aguilera, R. F., Inchauspe, J., Ripple, R. D. The Asia Pacific natural gas Market: Large enough for all? *Energy Policy*, 65, 2014.
- 2. ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural circulação externa, n. 105, 2019.
- 3. ANP. Gás Natural Não-Convencional. Nota técnica no. 09/2010-SCM, 2010.
- 4. API American Petroleum Institute. Facts abour Shale Gas. 2017. Disponível em:

http://www.api.org/searchresults?search=Facts%20about%20Shale%20gas&page=1

- 5. Araujo, O. F. A., Reis, A. C., Medeiros, J. L., Nascimento, J. F. Grava, W. M. Musse, A. P. S. *Comparative analysis of separation Technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields*". Journal of Cleaner Production, v. 155, p. 12-22, 2017.
- 6. Araújo, O.Q.F., de Medeiros, J.L.; Carbon Capture and Storage Technologies: Present Scenario and Drivers of Innovation. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 17, p. 22-34, 2017.
- 7. Arinelli, L.O., Trotta, T.A.F., Teixeira, A.M., de Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F.; Offshore Processing of CO2 Rich Natural Gas with Supersonic Separator versus Conventional Routes, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 46, p. 199-221, 2017.
- 8. Arinelli, L.O.; de Medeiros, J. L.; Melo, D. C.; Teixeira, A. L.; Brigadão, G.V.; Passarelli, F. M.; Grava, W. M.; Araújo, O. Q. Carbon Capture and High-Capacity Supercritical Fluid Processing with Supersonic Separator: Natural Gas with Ultra-High CO2 Content. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.66 p 265-283., 2019.
- 9. Baciocchi, R., Costa, G.; Lombardi, L. *SNG upgrading* chapter 5, Wiley, p. 161-179, 2016.
- 10. BP Statistical Review of World Energy, 2017. BP p.I.C. London, United Kingdom, 66th edition (June). Disponível em: https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf
- 11. BP. Statistical Review of World Energy 2019. London, United Kingdom, Available at: https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html

- 12. BP. Advancing the energy transition. London, United Kingdom, 2018. Available at https://www.bp.com/energytransition.
- 13. Campbell, J., Gas Conditioning and Processing, Vol. 1 Basic Principles, 3rd edition, 2004.
- 14. Campbell, J., Gas Conditioning and Processing, Vol. 2 The Equipment Modules, 3rd edition, 2004.
- 15. Campbell, J., Gas Conditioning and Processing, Vol. 3 Advanced Techniques & Applications, 3rd edition, 2004.
- 16. Campbell, J., Gas Conditioning and Processing, Vol. 4 Gas & Liquid Sweetening, 3rd edition, 2004.
- 17. Campos, A. F. Silva, N.F., Pereira, M. G., Freitas, M. A. V. A review of Brazilian natural gas industry: Challenges and strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* V. 75, p. 1207-1216, 2017.
- 18. Clarke, D.S. Sibal, P.W. Gas treating alternatives for LNG plants. Paper presented at the 77th Annual GPA Convention, 1998.
- 19. Click Petroleo. Shell envia primeira carga de GNL da Prelude FLNG, 2019. Disponível em: https://clickpetroleo.com.br/shell-envia-primeira-carga-de-gnl-da-prelude-flng
- 20. Cottril, A. Tunu deal is the next leap ahead for Twister. *Upstream*, p. 97-98, 2012.
- 21. Cruz, M. A., Carrijo de Melo, D., de Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., Estudo dos Mercados de GNL, GLP, Propano e Butano Liquefeitos Visando Aproveitamento Comercial do Gás Natural do Pré-Sal, REVISTA PETRO & QUÍMICA, 369, ISSN 0101-5397, p. 16-22, PETRÓLEO & GÁS, Jan. 2017.
- 22. Duncan, D. Statement of Douglas Duncan Reserarch Geologist, US Geological Survey, US Departament of Interior, Before the Committee on Natural Resources, Subcommittee on Energy and Mineral Resources, 2009.
- 23. de Medeiros, J.L., Barbosa, L.C., Araújo, O.Q.F.; Equilibrium Approach for CO2 and H2S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 9203-9226, 2013.
- 24. de Medeiros, J.L., Nakao, A., Grava, W.M., Nascimento, J.F., Araújo, O.Q.F.; Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO2 Removal with Gas Liquid Contactors Employing Aqueous Solutions of Ethanolamines. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 7074-7089, 2013.

- 25. de Medeiros, J. L., Arinelli, L. O., Araújo, O. Q. F. Speed Sound of multiphase and multi-reactive equilibrium streams: A numerical approach for natural gas applications. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vo. 46, p. 222-241, 2017
- 26. de Souza, L.F.S., Ferreira, P.R., de Medeiros, J.L., Alves, R.M.B., Araújo, O.Q.F.; Production of DMC from CO2 via Indirect Route: Technical-Economical-Environmental Assessment and Analysis. ACS Sustain. Chem. Eng., v. 2, p. 62-69, 2014.
- 27. Dong, K., Sun, R., Hochman, G. Do natural gas and renewable energy consumption lead to less CO₂ emission? Empirical evidence from a panel of BRICS countries. *Energy*, 141, p. 1466-1478, 2017.
- 28. EIA U.S. *Energy Information Administration*, Liquid Fuels and Natural Gas in the Americas, Available at: http://www.eia.gov/beta/international/analysis_includes/special_topics/Liquid_Fuels_Natural_Gas_Americas/pdf/americas.pdf, 2014
- 29. EIA. Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050. Available at https://www.eia.gov/outlooks/aeo/
- 30. Faramawy, S. Zaki, T.,Sakr, A.A.-E. Natural gas oringin, composition and processing: A review. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 34, p. 34-54, 2016.
- 31. Feygin, A. U.S. LNG Exports: Game Changer for the global gas Market. In 2017 EIA Energy Conference. U.S. Energy Information Administration. Disponível em: https://www.eia.gov/conference/2017/pdf/presentations/anatol_feygin.pdf
- 32. Godoy, J.M., Carvalho, F., Cordilha, A., Matta, L. E., Godoy, M. L. Content in natural gas pipeline residues ("Black Powder") and its correlation with the chemilcal composition. J. Environ. Radioact.83, 101 111, 2005
- 33. GPSA Engineering Data Book. Gas Processors Suppliers Association (GPSA), 2004.
- 34. Granjo, J., Oliveira, N. Process Simulation and Techno-Economic Analysis of the Production of Sodium Methoxide. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 55, 2015.
- 35. Hubbard, R. The role of gas processing in the natural-gas value chain. Journal of Petroleum Technology, 65-71, 2009

- 36. Imaev, S. Z., Bagirov, L. A., Borisov, V. E., Voytenkov, E.V. New low temperature process of CO2 recovery from natural gases. *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition proceedings*, 2014.
- 37. Kidnay, A. J., Parrish, W. R. and McCartney, D. G. Fundamentals of Natural Gas Procesing, CRC Press, Taylor and Francis Group,2nd ed., 2011
- 38. Kim, S.; Lee, Y. M. High Performance polymer membranes for CO2 separation. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2, 238-244, 2013.
- 39. Klinkenbijl, J.M., Dillon, M.L., Heyman, E.C. Gas pre-treatment and their impact on liquefaction processes. Paper presented at the 77th Annual GPA Convention, 1998.
- 40. Machado, P.B., Monteiro, J.G.M., de Medeiros, J.L., Epsom, H.D., Araujo, O.Q.F.; Supersonic Separation in Onshore Natural Gas Dew Point Plant, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 6, p. 43-49, 2012.
- 41. Mak, J. Y. High Propane Recovery Process and Configurations. US Patent no. 6837070, 2005.
- 42. Mak, J. Y., Row, A.R., Varnado, C. Production of pipeline gas from a raw gas wigh a high and variable acid content. Paper presented at the 91st Annual GPA Convention, 2012.
- 43. Mazyan, W. Ahmadi, A. Ahmed, H., Hoorfar, M. Market and technology assessment of natural gas processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. V. 30, p. 487-514, 2016.
- 44. Melo, D. C., Arinelli, L. O., Medeiros, J. L., Teixeira, A. M., Brigagão, G. V., Passarelli, F. M., Grava, W. M., Araujo, O. Q. F. Supersonic Separator for Cleaner offshore processing of supercritical fluid with ultra-high carbon dioxide contente: economic and environmental evaluation. *Journal of Cleaner Production* 234, p. 1385 1398, 2019
- 45. Melo, D. C. Arinelli, L. O.; Teixeira, A. M.; Victor, G.; Passarelli, F. M.; Nascimento, J. F.; Grava, W. M.; Medeiros, J. L. Technological Alternatives for high CO₂ Natural Gas Processing Aiming Offshore Production of Gas Associated Giant Oil Fields. *1st Latin American Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems.* Rio, 18 p. 2018 https://www.rio2018.sdewes.org/programme.php
- 46. Melo, D. C., Shiguematsu, F. Resultados dos testes de qualificação da tecnologia Twister na EVF (UN-BA). *Relatório interno*, PETROBRAS, 2010.

- 47. Merkel, T. C., Zhou, M., Baker, R. W. Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant. *J. Memb. Sci.* 389, p. 441-450, 2012.
- 48. Mockhatab, S., Poe, W. A. Handbook of Natural Gas: transmission and processing. Elsevier Inc., 2nd edition, 2012
- 49. Mockhatab, S., Poe, W. A. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. Elsevier Inc. 3rd edition, 2015.
- 50. Mock, J. M., Hahn, P., Ramani, R., Messersmith, D., Experiences in the operation of dehydration and mercury removal systems in LNG trains. Paper presented at the 58th Annual Laurence Reid Gas Conditioning Conference (LRGCC), 2008.
- 51. Northrop, S., Sundaram, N. Modified cycles, adsorbents improve gas treatment, increase mole-sieve life.Oil & Gas Journal, 106, 2008.
- 52. Okazaki, J.; Hasegawa, H.; Chikamatsu, N.; Yajima, K.; Shimizu, K.; Niino, M. DDR-Type zeolite membrane: A novel CO₂ separation technology for enhanced oil recovery. *Separation and Purification Technology*, v. 218, p. 200 205, 2019.
- 53. PETROLEO BRASILEIRO SA. Processo e Sistema para Remoção de Dióxido de Carbono em Fase Densa de Correntes de Petróleo e Gás Natural. *BR 10 2014 002291 0 AB* (Depósito de Pedido de Patente Inventores: Passarelli, F. M.; Vieira, A. J. M., Ciambelli, J. R. P.; Silva, J. P.; Bidart, A. M. F.; Melo, D. C.), *2014*.
- 54. PETROBRAS. Ano 14, no. 141, 2008.
- 55. Poe, W. A. and Mokhatab, S. Modeling, Control and Optimization of Natural Gas Processing Plants, GGP, ed Elsevier, 2017
- 56. Rech, O. Oil & Gas Costs Perspectives: Focus on Conventional oil & gas projects. In: 10th ASPO Conference, Vienna, 2012.
- 57. Samawe, R.A., Rostani, K., Jalil, A.M., Esa, M., Othman, N.. Concept proofing of supersonic nozzle separator for CO2 separation from natural gas using a flow loop. In: Offshore Technology Conference Asia. *Offshore Technology Conference*, Malaysia, Kuala Lumpur, pp. 2373-2376, 20014.
- 58. Santos, M. G.R.S., Correia, L. M. S., Medeiros, J. L., Araujo, O.Q. F. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbono dioxide content. *Energy Conversion and Management*, v. 149, p. 760-773, 2017.
- 59. Shahrokhi, M., Cheng, H., Dandapani, K., Figueiredo, A., Parhizgari, A.M., Shachmurove, Y., The evolution and future of the BRICS: Unbundling politics from economics. *Global Finance Journal*, 32, p. 1-15, 2017.

- 60. Son, K. V, Wallace, C. Reclamation/regeneration of glycols used for hydrate inhibition. Paper presented at the 12th Annual Deep Offshore Technology Conference, New Orleans, LA, USA, 2000.
- 61. Souza, J.N.M., Medeiros, J.L., Costa, A.L.H., Nunes, G.C.; Modeling, Simulation and Optimization of Continuous Gas-Lift Systems for Deepwater Offshore Petroleum Production. J. of Petroleum Science & Engineering, v. 72, p. 277-289, 2010.
- 62. Speight, J. G. Liquid fuels from natural gas. In: Lee, S., Speight, J. G., Loyalka, S. K. (Editores). Handbook of Alternative Fuel Technologies, 2nd. ed., Taylor and Francis Group, LLC, CRC Press, pp. 157- 178. 2015.
- 63. Stone, J.B.; Jones, G. N., Denton, R.D. Selection of an acid-gas removal process for an LNG plant. Paper presented at the 75th Annual GPA Convention, 1996.
- 64. TheStar online. http://www.thestar.com.my/business/business-news/2014/12/12/petronas-carigali-to-boost-high-co2-fields-with-technip/, 2014. (Acessado em 30/08/2017)
- 65. Tong X., Zhan, G., Wang Z., Wen, Z., Tian, Z., Wang, H., MA, F., Wu, Y. Distribution and potential of global oil and gas resources. *Petroleum Exploration and Development*, 45 (4). P. 779-789, 2018.
- 66. Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A., Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes. 3rd Ed., Prentice Hall International Series, 2009.
- 67. Wiesberg, I.L., de Medeiros, J.L., Alves, R.M.B., Coutinho, P.L.A. Araújo, O.Q.F.; Carbon Dioxide Management by Chemical Conversion to Methanol: Hydrogenation and Bi-Reforming; Energy Conversion and Management, v. 125, p. 320-335, http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.041; 2016.
- 68. Wood, D.A. Three Significant developments in early 2016 are likely to lead to sustained low natural gas prices in the medium term and make gas more competitive for consumers. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31, A1-A5. 2016
- 69. Wu, R., G., Y, Liu, W. Trends of natural resource footprints in the Bric (Brazil, Russia, India and China) countries. Journal of Cleaner Production, 142, p. 775-782, 2017.

APÊNDICE A

ARTIGO TÉCNICO PUBLICADO EM REVISTA QUALIS A:

Melo, D.C.; Arinelli, L. O.; Medeiros, J. L.; Teixeira, A. M.; Brigagão, G. V.; Passarelli, F. M.; Grava, W. M.; Araujo, O. Q. F. Supersonic separator for cleaner offshore processing of supercritical fluid with ultra-high carbon dioxide content: Economic and environmental evaluation. *Journal of Cleaner Production*, v. 234 (2019), p. 1385-1398. https://doi.org/10.1016/j.clepro.2019.06.304

Journal of Cleaner Production 234 (2019) 1385-1398



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

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



Supersonic separator for cleaner offshore processing of supercritical fluid with ultra-high carbon dioxide content: Economic and environmental evaluation



Darley C. de Melo ^b, Lara de O. Arinelli ^a, José Luiz de Medeiros ^a, ^a, Alexandre M. Teixeira ^a, George Victor Brigagão ^a, Fabio M. Passarelli ^b, Wilson M. Grava ^b, Ofélia de Q.F. Araujo ^a

ARTICLEINFO

Article history: Received 2 March 2019 Received in revised form 29 May 2019 Accepted 27 June 2019 Available online 28 June 2019

Handling editor: Prof. Jiri Jaromir Klemeš

Keywords: Natural gas Supercritical fluid CO₂ Supersonic separator Offshore processing Environmental analysis

ABSTRACT

Offshore gas processing presents challenges, especially when high flow rates, high-pressure and high carbon dioxide contents are involved. The present scenario comprehends offshore processing of high flow rate of high-pressure natural gas with 68% mol carbon dioxide, which results from oil production and behaves as a dense supercritical fluid. The processing goals with this fluid comprise: [A] water dewpoint adjustment; [B] hydrocarbon dew-point adjustment; [C] decarbonation of a small part to 20%mol carbon dioxide fuel-gas for power production; and [D] compression/pumping of the remaining fluid enriched with carbon dioxide from decarbonation for enhanced oil recovery. For these tasks the industry considers traditional well established processes such as molecular-sieves adsorption for water dew-point adjustment, Joule-Thompson expansion for hydrocarbon dew-point adjustment and membranepermeation for carbon dioxide removal. However, conventional technologies can become cumbersome in such awkward conditions, Thus, unconventional solutions are sought for reliability, lower equipment size/weight, and better power consumption, emissions and environmental sustainability. Recently, supersonic separators have been analyzed in proof-of-concept researches for natural gas processing. In this regard, this work quantitatively proves that goals [A],[B],[C] are achievable using only supersonic separators, attaining 33% higher net value, 40% greater oil production, 10% lower investment and economic leverage to reach lower carbon emission relatively to conventional counterparts.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved,

1. Introduction

Population growth and economy intensification drive increasing demand for oil and natural gas (NG). Faster increase of natural resources consumption motivated by economy intensification can be identified clearly (Wu et al., 2017). It is notable that a country's

Abbreviations: C3+, Propane and Heavier; CW, Cooling-Water; EOR, Enhanced Oil Recovery; HCDPA, Hydrocarbon Dew-Point Adjustment; HPS, High-Pressure Separator; HW, Hot-Water; JT, Joule-Thomson; LTX, Low-Temperature Separator; MMSm³/d, Millions of Standard m³ per day; MS, Molecular-Sieves; NG, Natural Gas; PHW, Pressurized-Hot-Water; PR-EOS, Peng-Robinson Equation-of-State; SS, Supersonic Separator; SVLE, Solid-Vapor-Liquid Equilibrium; USD, US Dollar; VLE, Vapor-Liquid Equilibrium; WDPA, Water Dew-Point Adjustment; WHRU, Waste Heat Recovery Unit; WW, Warm-Water.

Corresponding author.

E-mail address: jtm@eq.ufrj.br (J.L. de Medeiros).

energy matrix should be diversified and clean as much as possible, for strategic and environmental reasons (Campos et al., 2017). In this context, NG is considered an important energy source among fossil-fuels as it emits ≈ 50% of coal carbon dioxide (CO₂) emissions per MW. Moreover, NG is the ideal complement to renewables, being a cost-effective back-up to the variability of hydropower, solar and wind generation. NG and renewable energy are pointed as effective alternatives to other fossil-fuels (e.g., coal and oil) that are currently responsible for the greatest share of CO₂ emissions in certain big countries such as Brazil and China (Dong et al., 2017).

Fig. 1 projects NG and renewable energy sources responding for at least 40% of 2040 world demand (26% NG, 14% renewables) in scenario-1 that foresees moderate changes in technology policies and social preference (BP, 2018), where the growing world economy requires more energy but consumption increases slower than in the past. In 2040 scenario-2, carbon price rises faster and policies favor energy efficiency gains and fuel switching, resulting that NG

Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, CT, E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21941-909, Brazil

^{ta} CENPES, PETROBRAS S.A., Mha do Fundão, Rio de Juneiro, RJ, 21941-970, Brazil

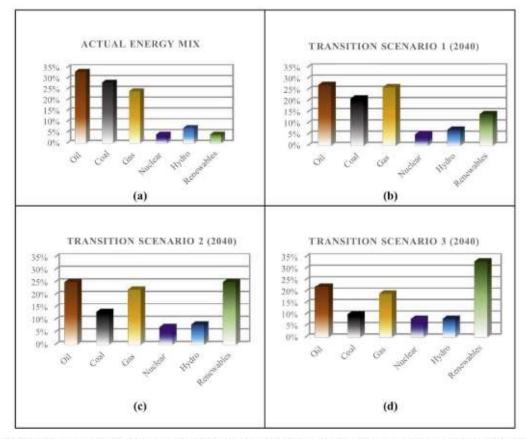


Fig. 1. Energy projections: (a) actual energy mix; (b) 2040 scenario-1 moderate changes; (c) 2040 scenario-2 carbon prices pushing faster transition; (d) 2040 scenario-3 sustainable development limiting global temperature rise to 2 °C (BP, 2018).

and renewables attain 37% of total energy consumption, with renewables and coal shares respectively 11% higher and 7% lower, indicating substitution of coal by renewables. Finally, in 2040 scenario-3, carbon emissions match the sustainable development scenario with global temperature rise below 2°C (IEA, 2009), characterized by faster changes with renewables attaining the greatest share (33%) of energy consumption followed by oil (22%) and NG (19%). Consonantly, EIA-US projects dominant participations of gas (39%) and renewables (31%) in USA 2050 electricity generation (EIA, 2019).

1.1. Offshore processing of supercritical fluid with ultra-high CO₂ content

Over 10% of world NG proven reserves have high or ultra-high CO₂ content (15–80%mol CO₂) (Burgers et al., 2011). Ultra-rich CO₂ NG has 60%mol CO₂ or more, possibly reaching 80%mol. The larger NG offshore reserves with high/ultra-high CO₂ content are located in SE-Asia, NW-Australia and SE-Brazil. The latter is a huge offshore oil-gas basin located at depths of ≈ 2000 m in the South-Atlantic near SE-Brazil continental shelf (Fig. 2), known as Pre-Salt basin, comprising reservoirs holding the majority of Brazil's hydrocarbon reserves reaching up to 12,600*10⁶ bbl oil and 400,000 MMSm³ gas (BP, 2018). A central Pre-Salt characteristic is its oil production being tied to processing of huge flow rates of raw NG with high/ultra-high CO₂ content, consequences of high gas-to-oil

ratios ≈ 400–600 Sm³_{gas}/m³_{oil} and of CO₂ contents ranging from 20%nol to 80%nol (Gaffney et al., 2010). Another characteristic of Pre-Salt fields is the great potential of utilization of the CO₂ content as agent for early enhanced oil recovery (EOR).

Despite the high CO2 content, the majority of oil-gas fields in the Pre-Salt basin have low to medium sulfur content. For such fields, the processing of CO2-rich raw NG comprises the following order of operations (Araújo et al., 2017); (i) water dew-point adjustment (WDPA); (ii) hydrocarbon dew-point adjustment (HCDPA) via propane and heavier alkanes (C3+) removal; and (iii) CO2 removal. For NG with high/ultra-high CO2 content, the CO2 removal step naturally has the highest importance. Conventional CO2 removal from CO2-rich NG comprise: (i) Chemical-Absorption; (ii) Physical-Absorption; (iii) Membrane-Permeation; and (iv) Cryogenic-Distillation. Chemical-Absorption prescribes a high-pressure absorption column fed with raw NG and aqueous alkanolamines and a low-pressure regeneration column with CO2 as top product. The issues of high-capacity Chemical-Absorption comprise high solvent circulation, high heat-ratio regeneration and low-pressure CO2 entailing large compressors for EOR. Physical-absorption also prescribes a high-pressure absorption column interlinked to lowpressure regeneration, such that CO2 is also a low-pressure product. Physical-Absorption solvents have high-capacity of absorption at high CO2 fugacity; though with poor CO2/CH4 selectivity, entailing CH4 losses in CO2 product, also with issues of high solvent circulation for CO2-rich NG.

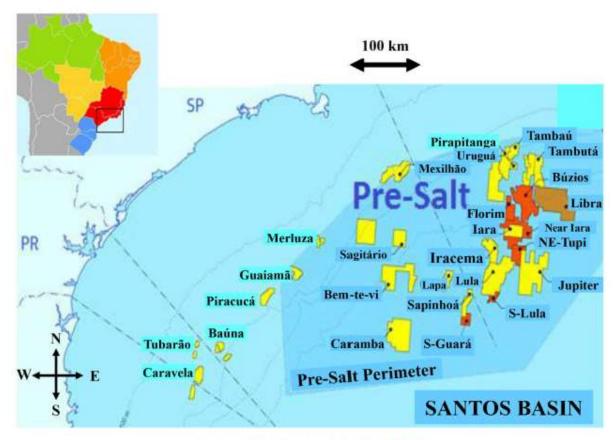


Fig. 2. Pre-Salt basin in SE-Brazil coast (Adapted from ANP, 2017).

Membrane-Permeation is based on different component permeances and fugacity differences across skin-dense membranes, such as cellulose-acetate membranes used for CO2-CH4 separation in hollow-fiber or spiral-wound configurations. The comparative advantages of Membrane-Permeation are the relative low footprint and modularity, though the low-pressure CO2-rich permeate requires large compressors for EOR. Araújo et al. (2017) presented a performance comparison of Chemical-Absorption, Physical-Absorption, Membrane-Permeation and hybrids for offshore processing of 6 MMSm3/d NG at 10%/30%/50%mol CO2, assuming availability of pressurized-hot-water (PHW) from Waste-Heat Recovery Units (WHRU) of power generation turboshafts. PHW is a cheap heating utility that favors Chemical-Absorption, appointed in this study as the best alternative in a hybrid with Membrane-Permeation. Ryan-Holmes and CFZ are Cryogenic-Distillation processes based on cryogenic vapor-liquid equilibrium (VLE) and CO2 condensation entailing the leverage of high-pressure liquid CO2 product requiring less power for EOR pumping. Ryan-Holmes (Holmes et al., 1983) is the basis of commercial Cryogenic-Distillations worldwide prescribing paraffinic solvents (e.g., butanes) to displace CO2 freeze-out to lower temperatures. CFZ is a variant comprising a chamber for controlled CO2 freeze-out in the coldest column. Both Cryogenic-Distillation processes involve several columns and complex cryogenic operation entailing high footprint, equipment weight and refrigeration power consumption.

Considering that deep-water offshore oil-gas fields are usually

at long distance from the coast, possibly operated without pipeline support for years, the processing of NG with ultra-high CO_2 content becomes still more problematic as gas exportation is ruled out. However, such gas processing is necessary to oil production. Moreover, due to high gas-to-oil ratio, the flow rate of such fluid is huge and its supercritical nature results from its high-pressure on oil-gas rigs. Therefore, a plausible scenario consists in processing the fluid according to following steps: (i) WDPA via dehydration to immediately rule out gas-hydrates during processing and transport; (ii) segregation of a fraction of the fluid for HCDPA and decarbonation to become fuel-gas (FG) with = $20\% mol\ \mathrm{CO}_2$ to sustain rig power requirements; and (iii) compression/pumping of the supercritical fluid enriched with CO_2 from decarbonation dispatched as EOR-Fluid.

To meet such demands, the industry at first considers traditional processes with not too large footprints and complexity. This rules out cumbersome decarbonation operations with large footprints such as Chemical-Absorption, Physical-Absorption and Cryogenic-Distillation, resulting that Membrane-Permeation is the chosen decarbonation scheme. Completing the conventional processing, molecular-sieves (MS) adsorption for WDPA and Joule-Thompson (JT) expansion for HCDPA are also selected as well-known proven operations. This conventional set of operations for high-capacity processing of supercritical fluid with ultra-high CO₂ content is henceforth denominated the MS-JT-MP alternative.

However, conventional technologies can present shortcomings

in face of these drastic conditions. This means that unconventional solutions have to be sought for higher reliability, reduced equipment size/weight, optimum power consumption and carbon emission, and environmental sustainability. This point is examined in next sub-section.

1.2. Supersonic separator

The supersonic separator (SS) is a new operation for offshore NG processing. SS consists of expanding raw gas through a convergingdiverging Laval nozzle to supersonic speeds generating great cooling and condensing heavier species like water and C3+, which are removed from the axial flow via centrifugation impelled by fixed swirling vanes at inlet. Fig. 3 sketches SS geometry with rectilinear diameter profiles. The Mach Number (Ma) describes single-phase/multiphase compressible flow through SS: (i) flow is subsonic in the converging section (Ma<1); (ii) sonic at the throat (Ma = 1); (iii) supersonic in the diverging Laval section (Ma > 1). At Laval end a normal shock may occur, such that it should be preceded by water-C3+ condensate collectors. Downstream the shock, lean gas flows sub-sonically through the ending diffuser - seen in Fig. 3 as a diverging continuation of the Laval — decelerating and gaining pressure and temperature until the outlet. A SS idiosyncrasy is the meta-stability of supersonic compressible flow regarding higher discharge pressures above supersonic pressures in the diverging section. Consequently, supersonic flow gradually loses stability downstream the throat as the 4P to outlet increases, culminating with a sudden irreversible shock transition, breaking the supersonic flow into subsonic, sharply increasing entropy, pressure and temperature. Thus, the supersonic water-C3+ mist must be collected upstream the shock, otherwise separation is lost via re-vaporization.

SS has been investigated for NG HCDPA (Machado et al., 2012), NG WDPA-HCDPA (Arinelli et al., 2017), while SS studies performing only NG HCDPA are more common as there is no need to model three-phase vapor-liquid-water equilibrium as done in Cao and Yang (2015) and Castier (2016). Arinelli et al. (2017) pointed out that SS for WDPA-HCDPA should discharge the cold water-C3+ condensate into a heated LTX vessel to avoid gas-hydrates and provided a comprehensive modeling of SS and LTX for WDPA-HCDPA of raw NG feeds, whereas the accessory determination of the multiphase sound speed in such SS modeling was accomplished as in de Medeiros et al. (2017).

CO₂ abatement from 44%mol CO₂ NG with SS was also demonstrated in Arinelli et al. (2017), where NG must have previous WDPA-HCDPA. However, CO₂ freeze-out must also be blocked to avoid plugging; i.e., the SS flow path should be designed to not cross the CO₂ freeze-out solid-vapor-liquid equilibrium (SVLE)

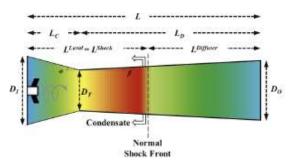


Fig. 3. SS with linear diameter profiles: geometric parameters.

boundary, Regarding CO2 removal, Arinelli et al. (2017) showed that Membrane-Permeation presented best technical results in this specific comparison against SS, achieving the desired specification of 15%mol, while SS reduced CO2 content in lean NG to 21.85% limited by freeze-out avoidance. Despite being technically inferior to Membrane-Permeation for CO2 removal, SS achieved best global result because it was effective for CO2 separation from CO2-rich NG adding the leverage of producing a high-pressure liquid CO2 stream requiring much less power for EOR destination. To simulate Membrane-Permeation and SS operations — inexistent in HYSYS -Unit Operation Extensions were developed by Arinelli et al. (2017); namely, SS-UOE and MP-UOE. MP-UOE is a Membrane-Permeation model which has been calibrated with operational data, SS-UOE is a thermodynamic SS model including multiphase equilibrium, multiphase sound speed, condensate separation and shock transition, which designs SS in Fig. 3, with specifications: number of parallel SS nozzles, inlet feed, inlet/outlet diameters (D_kD_0) , converging/diverging angles (α,β) , expansion/compression adiabatic efficiencies $(\eta^{EXP}_{\pi},\eta^{CMP}_{\pi})$ and Ma value just upstream the shock, Mashock. For determining Ma on SS path, the thermodynamic phase-equilibrium sound speed (c) is calculated with another HYSYS Unit Operation Extension PEC-UOE (de Medeiros et al.,

1.3. The present work

This work considers offshore processing of high-pressure supercritical fluid at high flow rate with 68%mol CO₂; a hypothetical but plausible scenario, regarding the Pre-Salt oil-gas fields. Here, previous results of Arinelli et al. (2017) are deepened to show that exclusive utilization of SS operations can handle the task requiring less investment with high oil production, higher net present value (NPV) and "potentially" less CO₂ emissions relatively to conventional MS-JT-MP alternative. This innovative concept exclusively prescribing SS units (so-called SS-SS alternative) is economically and environmentally compared with the conventional scheme used in Pre-Salt units; namely, the MS-JT-MP alternative.

2. The scenario

A large-scale floating plant is designed to produce $\approx 100,000$ bbl/d $(15,978.2\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d})$ of $34.3^\mathrm{o}API$ oil, $36,318\,\mathrm{m}^3/\mathrm{d}$ of water and to process ≈ 50 MMSm $^3/\mathrm{d}$ of raw supercritical fluid with 68%mol CO $_2$. The gas-oil-water feed enters the high-pressure oil-gas-water separator (HPS) at P=120 bar. HPS-Gas (P=120 bar) is sent to WDPA + HCDPA. A small part of the treated fluid is slipped to decarbonation producing Fuel-Gas (FG) with 20%mol CO $_2$. The removed CO $_2$ joins the treated HPS-Gas for compression and pumping as EOR-Fluid.

Two processing alternatives are considered. The conventional way is the MS-JT-MP alternative (Fig. 4) which processes HPS-Gas via Molecular-Sieves (MS) Adsorption for WDPA, JT-Expansion for HCDPA and Membrane-Permeation for CO₂ removal and FG production. The SS-based alternative, so-called SS-SS (Fig. 5) executes WDPA + HCDPA with 1st SS unit and executes CO₂ removal for FG production via 2nd SS unit. Thermal utilities (Table 1) are coded as CW (cooling-water), WW (warm-water), HW (hot-water) and PHW (pressurized-hot-water).

The first part of MS-fT-MP (Fig. 4) is exactly the respective of SS-SS (Fig. 5). Oil, gas and water are separated in the HPS. HPS-Oil is heated to $T = 90^{\circ}$ C and expanded into the medium-pressure separator (MPS) at P = 20 bar liberating gas to the compressors of the Vapor-Recovery Unit (VRU). MPS-Oil is expanded further to P = 1.8 bar into the low-pressure separator (LPS), liberating more gas to VRU. The LPS-Oil cools down while heats HPS-Oil becoming

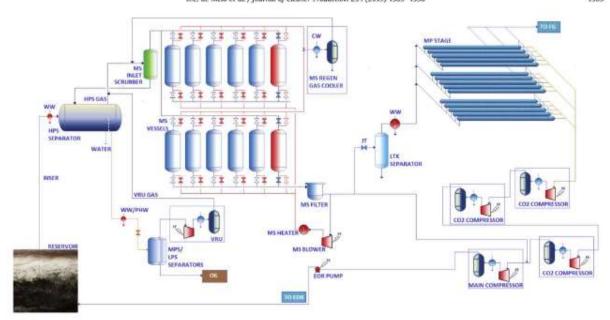


Fig. 4. Conventional MS-JT-MP supercritical fluid processing: molecular-sieves (MS) WDPA, JT expansion HDPA and Membrane-Permeation (MP) CO₂ removal.

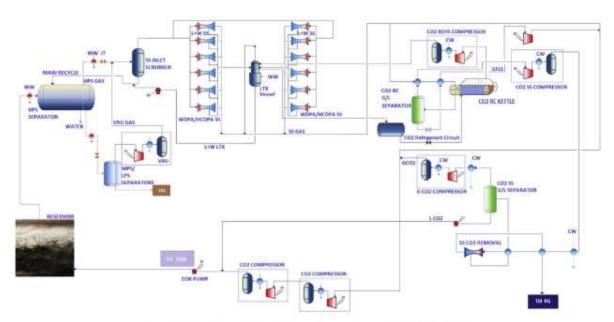


Fig. 5. SS-SS supercritical fluid processing: 1st SS unit for WDPA-HCDPA, 2nd SS unit for CO2 removal.

stabilized oil. The gases from MPS and LPS are recompressed in VRU to join the HPS-Gas, After each compression-stage the gas is cooled down in intercoolers and passes through knock-out vessels recovering water-C3+ condensates pumped back to HPS,

2.1. MS-JT-MP conventional process

Table 1 presents MS-JT-MP design conditions. HPS-Gas (≈ 50 MMSm²/d, P = 120 bar) joins VRU-Gas (4.15 MMSm²/d) defining the

MS feed for WDPA (Fig. 4) comprehending 12 high-pressure MS vessels. Dry-Fluid leaves MS (\approx 54 MMSm³/d, P=119.9 bar, $T=32^{\circ}\text{C}$) with 1 ppmH₂O. About \approx 5 MMSm³/d of Dry-Fluid is slipped to JT-Expansion (P=55 bar) for HCDPA, producing \approx 2 MMSm³/d of C3+ condensate and lean Dry-Fluid (=2.97 MMSm³/d, $T=-2.3^{\circ}\text{C}$). C3+ is recycled to HPS enhancing oil production, while the lean Dry-Fluid is heated ($T=62^{\circ}\text{C}$, P=54 bar, $\approx69\%$ mol CO₂) to feed Membrane-Permeation. The permeate (1.93 MMSm³/d, P=8 bar, $T=38.2^{\circ}\text{C}$, $\approx86\%$ mol CO₂) goes to the CO₂ compression

Table 1 Flowsheet assumptions.

Item	Topic	Description
[A1]	Simulation	HYSYS 8.8 with Peng-Robinson Equation-of-State (PR-EOS)
[12]	Unit Models	Membrane-Permeation: MP-UOE (Arinelli et al., 2017)
		Supersonic Separator: SS-UOE (Arinelli et al., 2017)
		Multiphase Sound Speed: PEC-UOE (de Medeiros et al., 2017)
[A3]	Oil-Gas-Water Feed	$F = 156,250 \text{ kmol/h}; P = 120 \text{ bar}; T = 16^{\circ}\text{C};$
		Basic Sediment & Water: BSW = 20%/v;
		Composition (2mol): $H_2O = 40.72$; $CO_2 = 39.718$ %; $N_2 = 0.154$ %; $CH_4 = 14.6$ %; $C_2H_6 = 1.36$ %; $C_3H_6 = 0.747$ %;
		$iC_4H_{10} = 0.13\%$; $C_6H_{10} = 0.291\%$; $iC_5H_{12} = 0.094\%$; $C_5H_{12} = 0.142\%$; $C_6H_{14} = 0.148\%$; $C_7H_{16} = 0.208\%$;
		$C_8H_{18} = 0.2312$; $C_9H_{20} = 0.1842$; $C_{10}H_{22} = 0.1482$; $C_{11}H_{24} = 0.1252$; $C_{12}H_{26} = 0.1072$; $C_{13}H_{28} = 0.1132$;
		$C_{14}H_{30} = 0.101\%$; $C_{15}H_{32} = 0.077\%$; $C_{16}H_{34} = 0.053\%$; $C_{17}H_{36} = 0.047\%$; $C_{18}H_{38} = 0.047\%$; $C_{19}H_{40} = 0.042\%$;
		C20+=0.433X
		Hypothetical Component C20+: MOL = 409 g/mal; ρ = 905 kg/m ³ .
	Heat Exchangers	$\Delta T^{APPROACH} = 10^{\circ} \text{C}$
[A5]	Thermal utility loops for heating/cooling under heat-	
	recovery with specific T ranges	WW: Warm-Water, $P = 4$ bar, $T \in [35^{\circ}C,80^{\circ}C]$;
		HW: Hot-Water, $P = 4$ bar, $T = [35^{\circ}C, 110^{\circ}C]$;
		PHW: Pressurized-Hot-Water, $P = 22$ bar, $T \in [110^{\circ}C, 210^{\circ}C]$;
	Process Heat Source	Waste-Heat Recovery Unit (WHRU) from Turboshafts Exhausts and process gas turbines producing PHW at 210°C
P. C. C.	CO ₂ Refrigeration-Cycle in 2nd SS Unit	Refrigerant; CO ₂ ; $T^{\text{EVAPORATOR}} = -20^{\circ}\text{C}$; $T^{\text{COMMINSTR}} = 0^{\circ}\text{C}$.
E-17.6	EOR-Fluid	P = 450 bar.
[49]	1st SS Unit	12 SS's with LTX for H_2O —C3+ Condensate; $F = 56.68$ MMS m^3/d :
	WDPA + HCDPA	$\eta^{\text{EXP}} \mathbb{X} - \eta^{\text{EXP}} \mathbb{X} - 1002$; $D_l = 0.1m$; $D_0 = 0.08m$;
	A China and	$\alpha = 12.67^{\circ}; \beta = 2.66^{\circ}; P^{lend} = 80.5 \text{ bar}; T^{lend} = 45^{\circ}C; Ma^{Shack} = 1.52;$
[A10]	2nd SS Unit	I SS, no LTX; $\eta^{\text{LOP}}\chi = \eta^{\text{COMP}}\chi = 100\%$; $D_f = 0.12m$; $D_D = 0.09m$;
	CO ₂ Removal	$a = 15^{\circ}$; $\beta = 2.5^{\circ}$; $F = 2.07MMSm^{3}/d$; $P^{Fred} = 84 bar$; $T^{Fred} \approx -22^{\circ}C$; $Ma^{Shock} = 1.59$;
JAILI	Membrane-Permeation (MP)	Counter-Current Spiral-Wound Single-Stage; Area ^{MP} = 4858m ³ ; p ^{hod} = 43 har; T ^{food} = 62°C; p ^{hetomexit} = 8 har;
	CO ₂ Removal	
		$\Delta P^{RETINITATE} = 1$ bar; Partial-Pressure Limit; $PP_{CO2} \le 40$ bar.
[MIZ]	Centrifugal Compressor Stage	Adiabatic Efficiency: η = 75%; Oriver: Electric (Power≤ 13 MW);
14491	Intercoolers	Driver: Gas-Turbine (Power > 13 MW). $T^{CAS} = 45^{\circ}C$; $\Delta P^{CAS} = 0.5$ bar; $\Delta P^{SHEL} = 0.5$ bar.
	Molecular-Sleves (MS) Adsorption	Raw -Fluid: $56.16MMSm^3/d$, $P = 120 \text{ bar}$, $T = 30.8^{\circ}\text{C}$;2363 ppmH ₂ O;
(A14)	Molecular-Sieves (NS) Ausorption	Adsorption-Time = 20h; Removal ¹²⁰ = 0.13MMSm ³ /d;
		Vessels = 12 (10 adsorbing, 2 regenerating); $D = 4.1 \text{ m}$; $L = 11.2 \text{ m}$; MS-inventory = 99.9 tons/vessel (1/8" bead).
		Dry-Fluid: 54,03MMSm ³ /d; P = 119.9 bar; T = 32°C; 1ppmH ₂ O;
Intel	Molecular-Sleves (MS) Regeneration	Total-Regeneration-Time = 5h; Heating-Time = 3h;
inist	moretana-neves (ms) regeneration	P=119.9 bar: T = 260°C: REG-Gas (Dry-Fluid) = 5.42MMSm ³ /d;
		P = 119.9 bur, t = 200°C, ReG-Gus (Dry-Fidia) = 3.42mmsmr/a, Heating: Electric.
IAIEI	[T-Expansion	Feed: Dry -Fluid, $F = 5MMSm^3/d$, $P = 119.9$ bar, $T = 32^{\circ}C$;
lunal	11 - Exhaustral	$\Delta P = 64.9 \text{ bar; } P^{\text{leased}} = 55 \text{ bar; } T^{\text{leased}} = -2.29^{\circ}\text{C; } C3 + = 2.03 \text{MMSm}^3/d.$

train with three intercooled-stages and joins the remaining Dry-Fluid (P=119.9 bar). This stream feeds the Main-CO₂-Compressor reaching P=240 bar and $T=45^{\circ}C$ as a liquid, which is pumped as EOR-Fluid (P=450 bar) by the EOR pump.

2.2. SS-SS alternative

SS-SS alternative (Fig. 5) comprehends two SS units with different sizes; 1st SS unit uses 12 SS nozzles for WDPA + HCDPA producing lean-fluid (=68%mol CO_2) and water-C3+ condensate; and 2nd SS unit uses a single SS nozzle for decarbonation of a small part of lean-fluid producing Fuel-Gas (\approx 20%mol CO_2) and \approx 80%mol CO_2 condensate. The condensate from 1st SS unit is recycled to HPS, increasing flow rates of HPS-Gas (52.24 MMSm³/d, P=120 bar) and of VRU-Gas (7.44 MMSm³/d, P=80.5 bar). HPS-Gas is firstly expanded to P=81 bar via a Π -valve and heated to join VRU-Gas (P=80.5 bar), resulting a stream ($T=45^{\circ}C$), which condenses some water-C3+ in the pre-flash. This pre-expansion avoids SS issues with =682mol CO_2 for P>85 bar and $T<45^{\circ}C$; a problematic supercritical neighborhood characterized by high compressibility $\Xi_P=\begin{pmatrix} 39\\69 \end{pmatrix}$ and high density that damp the sound speed c (de Medeiros C), entailing SS flow not rapid enough for cooling.

Table 1 shows specifications of 1st SS unit and 2nd SS unit, whose respective performances and designs are in Table 5 (Sec. 4). The intensity of expansion in 1st SS unit is specified by

 $Ma^{Shock} = 1.52$, which entails condensing 9.33%mol of the feed as water-C3+ two-phase condensate, giving $P^{Oudfet} = 53.74$ bar (headloss = 26.76 bar). Lean-fluid SS-Gas (51.39 MMSm²/d) leaves 1st SS unit (P = 53.74 bar, $T = 37.7^{\circ}C$) with 96ppm-mol 11₂O, whereas the water-C3+ condensate (≈ 5.3 MMSm²/d) is sent to LTX vessel. The water-C3+ (L + W) two-phase liquid from LTX joins the pre-flash condensate for recycling to HPS increasing oil production.

About $\approx 8.7 \, \text{MMSm}^3/\text{d}$ of SS-Gas is slipped to 2nd SS unit for CO₂ removal producing Fuel-Gas (FG) at required flow rate (= 1.3 MMSm3/d). The 2nd SS unit is preceded by a CO2 refrigeration cycle (RC) absorbing heat at -25°C cooling the slipped-gas to T = -20°C (P = 50 bar) for pre-removal of liquid CO₂. Therefore the heat demand of LTX offers an excellent cold heat-sink to the RC condenser at LTX top, where the cold water-C3+ condensate arrives at T=-17°C, lowering RC power consumption. The pre-cooled slipped-gas loses liquefied CO2 attaining 45.34%mol CO2 and 2.07 MMSm3/ d adequate for CO2 removal with a single SS nozzle. This stream is compressed to P = 84 bar and cooled down to $T = -22^{\circ}C$ with the decarbonated FG from 2nd SS unit ($T = -28.55^{\circ}$ C, P = 36.58 bar) and SS condensate (P = 36.58 bar, $T = \approx -61^{\circ}C$, $\approx 85\% mol CO₂$). After this, the SS condensate (≈85%mol CO₂) is partially vaporized. Its gas phase (GCO2) is compressed and sent to SS-Gas header (SSGH), while the liquid (LCO2) is pumped directly to the suction of EOR-Fluid pump. The CO2-rich stream (~78%mol CO2), which was liquefied from slipped-gas (=8.7 MMSm3/d), becomes the gas GFLS (≈6.6 MMSm³/d) and is recompressed to the SS-Gas header (SSGH).

Table 1 Flowsheet assumptions.

Item	Topic	Description
[A1]	Simulation	HYSYS 8.8 with Peng-Robinson Equation-of-State (PR-EOS)
[12]	Unit Models	Membrane-Permeation: MP-UOE (Arinelli et al., 2017)
		Supersonic Separator: SS-UOE (Arinelli et al., 2017)
		Multiphase Sound Speed: PEC-UOE (de Medeiros et al., 2017)
[A3]	Oil-Gus-Water Feed	$F = 156,250 \text{ kmol/h}; P = 120 \text{ bar}; T = 16^{9}\text{C};$
		Basic Sediment & Water: BSW = 20%y/v;
		Composition (2mol): $H_2O = 40.72$; $CO_2 = 39.718$ %; $N_2 = 0.154$ 2; $CH_4 = 14.6$ 2; $C_2H_6 = 1.36$ 7; $C_3H_8 = 0.747$ %; $iC_3H_{10} = 0.13$ %; $C_3H_{10} = 0.291$ %; $iC_3H_{12} = 0.094$ %; $C_3H_{12} = 0.142$ %; $C_6H_{14} = 0.148$ %; $C_7H_{16} = 0.208$ %; $C_9H_{16} = 0.212$ %; $C_9H_{20} = 0.184$ %; $C_{10}H_{22} = 0.148$ %; $C_{11}H_{24} = 0.125$ %; $C_{12}H_{26} = 0.107$ %; $C_{13}H_{20} = 0.113$ %; $C_{14}H_{20} = 0.013$ %; $C_{15}H_{20} = 0.077$ %; $C_{16}H_{24} = 0.053$ %; $C_{17}H_{26} = 0.047$ %; $C_{19}H_{26} = 0.04$
20100	#10#204 000000	Hypothetical Component C20+: MOL = 409 g/mol; ρ = 905 kg/m ³ .
	Heat Exchangers	$\Delta T^{APSKOACH} = 10^{\circ} \text{C}$
[A5]	Thermal utility loops for heating/cooling under heat-	CW: Cooling-Water, $P = 4$ har, $T \in [35^{\circ}C, 45^{\circ}C]$;
	recovery with specific T ranges	WW: Warm-Water, P = 4 bar, T ∈ [35°C,80°C];
		HW: Hot-Water, $P=4$ bar, $T=[35^{\circ}C,110^{\circ}C]$; PHW: Pressurized-Hot-Water, $P=22$ bar, $T=[110^{\circ}C,210^{\circ}C]$;
(AE)	Process Heat Source	Waste-Heat Recovery Unit (WHRU) from Turboshafts Exhausts and process gas turbines producing PHW at 210°C.
	CO ₂ Refrigeration-Cycle in 2nd SS Unit	Waste-read recovery Only (Wirko) from Turbushighs exhibits and process gas turbines producing PHW at 210°C. Refrigerant; CO_{27} $T^{COMMUNICR} = -20^{\circ}C$; $T^{COMMUNICR} = 0^{\circ}C$.
[A8]	EOR-Fluid	P = 450 bar.
[A9]	1st SS Unit	12 SS's with LTX for H_2O —C3+ Condensate; $F = 56.68MMSm^3/d$;
	WDPA + HCDPA	$\eta^{EXP} X = \eta^{EXP} X = 100X$, $D_{\Gamma} = 0.1m$; $D_{CI} = 0.08m$;
		$\alpha = 12.67^{\circ}$; $\beta = 2.66^{\circ}$; $P^{\text{lead}} = 80.5 \text{ bar}$; $T^{\text{lead}} \approx 45^{\circ}\text{C}$; $Ma^{\text{Thack}} = 1.52^{\circ}$;
[A10]	2nd SS Unit	1 SS, no LTX; $\eta^{\text{EMP}} x - \eta^{\text{COMP}} x = 1002$; $D_f = 0.12m$; $D_O = 0.09m$;
	CO ₂ Removal	$\alpha = 15^{\circ}$; $\beta = 2.5^{\circ}$; $F = 2.07MMSm^{2}/d$; $P^{Fred} = 84$ bar; $P^{Fred} = -22^{\circ}$ C; $Ma^{Stock} = 1.59$;
[AII]	Membrane-Permeation (MP)	Counter-Current Spiral-Wound Single-Stage; Area 4858m ² ;
	CO ₂ Removal	$p^{pead} \approx 43$ har; $T^{pead} = 62^{\circ}C$; $p^{peanson} = 8$ bar;
Cartes		$\Delta P^{RETENTATE} = 1$ bar; Partial-Pressure Limit: $PP_{CGZ} \le 40$ bar.
[A12]	Centrifugal Compressor Stage	Adiabatic Efficiency: η = 75%; Driver: Electric (Power≤ 13 MW);
FA COL	Intercoolers	Driver: Gas-Turbine (Power > 13 MW). $T^{CAS} = 4S^3C$; $\Delta P^{CAS} = 0.5$ bar; $\Delta P^{CAS} = 0.5$ bar.
	Molecular-Sieves (MS) Adsorption	Raw-Fluid: 56.16MMSm ³ /d, P = 120 bar, T = 30.8°C;2363 ppmH ₂ O;
lunal	molecular-sieves (ms) reasorption	Adsorption-Time = $20h$; Removal ^{HAO} = $0.13MMSm^3/d$;
		Vessels = 12 (10 adsorbing, 2 regenerating); D = 4.1 m; L = 11.2 m; MS-Inventory = 99.9 tons/vessel (1/8' bead).
		Dry-Fluid: 54.03MMSm ² /d; P = 119.9 bar; T = 32°C; 1ppmH ₂ O;
IAISI	Molecular-Sieves (MS) Regeneration	Total-Regeneration-Time = 5h; Heating-Time = 3h;
litio	morecular-sieves (ms) negeneration	P = 119.9 bar; T = 260°C; REG-Gas (Dry-Fluid) = 5.42MMSm ³ /d;
		Heating: Electric.
IA161	JT-Expansion	Feed: Dry-Fluid, F = 5MMSm ³ /d, P = 119.9 bar, T = 32°C;
production of	As any	$\Delta P = 64.9 \text{ bar; } P^{\text{Neural}} = 55 \text{ bar; } T^{\text{Neural}} = -2.29^{\circ}\text{C; } C3 + = 2.03 \text{MMSm}^{3}/d.$

train with three intercooled-stages and joins the remaining Dry-Fluid ($P=119.9\,\mathrm{bar}$). This stream feeds the Main–CO₂–Compressor reaching $P=240\,\mathrm{bar}$ and $T=45^{\circ}\mathrm{C}$ as a liquid, which is pumped as EOR-Fluid ($P=450\,\mathrm{bar}$) by the EOR pump.

2.2. SS-SS alternative

SS-SS alternative (Fig. 5) comprehends two SS units with different sizes: 1st SS unit uses 12 SS nozzles for WDPA + HCDPA producing lean-fluid (=68%mol CO_2) and water-C3+ condensate; and 2nd SS unit uses a single SS nozzle for decarbonation of a small part of lean-fluid producing Fuel-Gas ($\approx 20\%mol CO_2$) and $\approx 80\%mol CO_2$ condensate. The condensate from 1st SS unit is recycled to HPS, increasing flow rates of HPS-Gas (52.24 MMSm 3 /d, P=120 bar) and of VRU-Gas (7.44 MMSm 3 /d, P=80.5 bar). HPS-Gas is firstly expanded to P=81 bar via a Π -valve and heated to join VRU-Gas (P=80.5 bar), resulting a stream ($T=45^{\circ}$ C), which condenses some water-C3+ in the pre-flash. This pre-expansion avoids SS issues with $=68\%mol CO_2$ for P>85 bar and $T<45^{\circ}$ C; a problematic supercritical neighborhood characterized by high compressibility $\Xi_P=\begin{pmatrix} 3e \\ 5e \end{pmatrix}$ and high density that damp the sound speed c (de Medeiros et al., 2017), entailing SS flow not rapid enough for cooling.

Table 1 shows specifications of 1st SS unit and 2nd SS unit, whose respective performances and designs are in Table 5 (Sec. 4). The intensity of expansion in 1st SS unit is specified by

 $Ma^{Shock}=1.52$, which entails condensing 9.33%mol of the feed as water-C3+ two-phase condensate, giving $p^{Outlot}=53.74$ bar (headloss=26.76 bar). Lean-fluid SS-Gas (51.39 MMSm³/d) leaves 1st SS unit (P=53.74 bar, $T=37.7^{\circ}$ C) with 9Gppm-mol H₂O, whereas the water-C3+ condensate (≈ 5.3 MMSm³/d) is sent to LTX vessel. The water-C3+ (L + W) two-phase liquid from LTX joins the pre-flash condensate for recycling to HPS increasing oil production.

About $\approx 8.7 \, \text{MMSm}^3/d$ of SS-Gas is slipped to 2nd SS unit for CO₂ removal producing Fuel-Gas (FG) at required flow rate (= 1.3 MMSm3/d). The 2nd SS unit is preceded by a CO2 refrigeration cycle (RC) absorbing heat at $-25^{\circ}C$ cooling the slipped-gas to $T = -20^{\circ}C$ (P = 50 bar) for pre-removal of liquid CO2. Therefore the heat demand of LTX offers an excellent cold heat-sink to the RC condenser at LTX top, where the cold water-C3+ condensate arrives at T=-17°C, lowering RC power consumption. The pre-cooled slipped-gas loses liquefied CO2 attaining 45.34%mol CO2 and 2.07 MMSm3/ d adequate for CO2 removal with a single SS nozzle. This stream is compressed to P = 84 bar and cooled down to $T = -22^{\circ}C$ with the decarbonated FG from 2nd SS unit (T = -28.55°C, P = 36.58 bar) and SS condensate (P = 36.58 bar, $T = \approx -61^{\circ}C_{\star} \approx 85\% mol CO_{2}$). After this, the SS condensate (≈85%mol CO2) is partially vaporized. Its gas phase (GCO2) is compressed and sent to SS-Gas header (SSGH), while the liquid (LCO2) is pumped directly to the suction of EOR-Fluid pump. The CO2-rich stream (≈78%mol CO2), which was liquefied from slipped-gas (=8.7 MMSm3/d), becomes the gas GFLS (=6.6 MMSm³/d) and is recompressed to the SS-Gas header (SSGH).

Table 4 Main streams of 55-55.

System	HPS		Oil VRU		tst SS unit WDPA + HCDPA			2nd SS unit CO ₂ Removal			oval	Main Compressor		EOR			
Stream	Riser	Main-Recycle	HPS-Water	HPS-Gas	Final-Oil	VRU-Gas	Feed	SS-Gas	SS-L+W	LTX-L + W	Feed	FG	GC02	LC02	SSGH	MC-Gas	EOR-Fluid
7(°C)	30.0	36.4	32.5	32.5	42.5	45.0	46.3	37.7	-17.0	20.0	-22.0	35.0	45.0	16.3	37.7	38.0	80.2
P(bar)	120.0	120.0	120.0	120.0	1.30	80.50	80.50	53,74	53.74	53.74	84.00	36.08	53.74	240.0	53.74	53.74	450.00
MMsm ² /d	90.15	8.31	36.76	52.24	2.00	7.44	56.68	51.39	5.29	5.29	2.07	1.30	0.63	0.14	42.71	49.96	50.09
2Vapor	53.20	0.00	0.00	100	0.00	100	100	100	0.00	0.00	100	100	100	0.00	100	100	0.00
2002	39.72	54.39	0.13	67.31	0.64	68,51	68.52	69.57	58.39	58.39	45.34	21.85	83.50	92.90	69.57	70.74	70.80
®CH₄	14.59	6.91	0.00	23.55	0.05	19.12	23.70	25,60	5.20	5.20	51.02	74.73	12,59	2.62	25.60	24.38	24.32
%C₂H ₆	1.36	2.76	0.00	2.34	0.09	3.15	2.43	2.39	2.85	2.85	2.18	2.06	2.52	1.74	2.39	2.40	2.40
%C ₂ H ₈	0.75	4.81	0.00	1.62	0.46	2.89	1.69	1.29	5.55	5.55	0.59	0.25	1.04	1.67	1.29	1.32	1.32
W-CaH III	0.13	1.97	0.00	0.41	0.37	0.80	0.41	0.21	2.32	2.32	0.05	0.01	0.10	0.29	0.21	0.22	0.22
%C4H10	0.29	6.04	0.00	1.08	1.64	2.25	1.06	0.44	7.07	7.07	0.09	0.01	0.14	0.57	0.44	0.46	0.46
Ni-CsH ₁₂	0.09	3.25	0.00	0.47	1.88	0.91	0.42	0.09	3.60	3.60	0.01	0.00	0.01	0.09	0.09	0.09	0.09
%C5H12	0.14	5.09	0.00	0.72	3.71	1.32	0.60	0.10	5.47	5.47	0.01	0.00	0.01	0.08	0.10	0.10	0.10
2CcH14	0.15	3.67	0.00	0.53	5.80	0.51	0.32	0.02	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02
3C;H16	0.21	2.41	0.00	0.37	8.81	0.09	0.16	0.00	1.65	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$2C_0H_{10}$	0.23	2.12	0.00	0.33	10.10	0.02	0.10	0.00	1.03	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$^{2}C_{9}H_{20}$	0.18	1.38	0.00	0.22	8.18	0.00	0.04	0.00	0.44	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CtoH2z	0.16	0.97	0.00	0.15	7.35	0.00	0.02	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C _H H ₂₄	0.11	0.65	0.00	0.10	4.90	0.00	0.01	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10C12H26	0.13	0.53	0.00	0.08	5.93	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C13H28	0.09	0.35	0.00	0.06	3.96	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2C14H30	0.12	0.28	0.00	0.04	5.21	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
*CISHID	0.07	0.17	0.00	0.03	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C10H34	0.05	0.11	0.00	0.02	2.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3C12H36	0.07	0.09	0.00	0.01	3.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C18H38	0.04	0.05	0.00	0.01	1.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2CigH40	0.03	0.12	0.00	0.02	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2C20+	0.43	0.01	0.00	0.00	19.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2N ₂	0.15	0.03	0.00	0.25	0.00	0.12	0.25	0.27	0.02	0.02	0.71	1.09	0.07	0.01	0.27	0.25	0.25
ppm H ₂ S	29.65	81.91	0.00	51.57	4.21	85.63	55.08	51.61	88.83	88.83	28.56	12.57	52.34	70.94	51.61	52.57	52.52
ppm H₂O %H₂O	40.70	18,396	99.87	2584	18.93	2972 0.297	2666 0.267	95.90	27,651 2.765	27,651 2.765	7.93	0.06	6.58	88.66	95.90	98.41	98.39

1st and 2nd SS units of SS-SS: SS design and performance.

Specified Items	1st SS unit WDPA-HCDPA	2nd SS unit CO ₂ Capture	Calculated by SS-UOE	1st SS unit WDPA-HCDPA	2nd SS unit CO ₂ Capture
No.of SS	12	1	$D_1(m)$	0.0662	0.03573
$D_l(m)$	0.10	0.08	$L_{c}(m)$	0.0752	0.1573
$D_0(m)$	0.12	0.09	$L_0(m)$	0.1486	0.6219
$\alpha(\alpha)$	12.67	15	L(m)	0.2238	0.7792
B(°)	2.66	2.5	$L^{Shock}(m)$	0.1596	0.2560
Ma ^{Shock}	1.52	1.6	$L^{OOD}(m)$	0.0642	0.5232
η^{EP}	100	100	Pis(bar)	25.60	21.70
HCMDS.	100	100	Test°C	-16.78	-61.10
P ^{Feed} (bar)	80.5	84.0	Mags	1.3114"	0.965 f ³ C
Interd(oC)	45	-22	P ^{Dischurge} (bar)	53.74	36.58
MMsm³/d	56.7	2.07	Tolscharge (oC)	37.73	-28.55
%molC3+fred	4.83%	0.75%	3P Recovery	66.76%	43.55%
ppmH ₂ O ^{Feed}	2666	7.93	XmolCondensate	9.33%	37.102°
%molCO5nd	68.52%	45.34%	REC%molH ₂ O	96.74%	99.50%
			RECEmolC3*	11.70%	10.14
			REC%molCO ₂	7.95%	69.693

[&]quot; After condensate withdrawal.

the alternative with best net present value (NPV) after 20 years of operation and CO2 emissions.

3.1. Flowsheet assumptions

Flowsheets in Figs. 4 and 5 are analyzed under assumptions in Table 1.

3.2. Economic analysis and assumptions

Economic analysis adopts module costing technique (Turton et al., 2009). Fixed Capital Investment (FCI, USD) is estimated from process simulation by sizing equipment and calculating onshore installed costs in Eq. (1), where N_{EQ} is the number of equipment items, and C_{BM} and C_{BM}^0 are available for several equipment types and are updated with the Chemical Engineering

After concensate winterawas.
 Total condensate (39/8/mol hydrocarbons+38/molH₂O+588/molCO₂).
 No shock.

d Total condensate (15%mol hydrocarbons+0%molH₂O+85%molCO₂).

1393

Plant Cost Index (CEPCI). This study uses CEPCI = 550.3 for September-2015, the reference date.

$$PCI^{ONSHORE} = 1.18^{\bullet} \sum_{i=1}^{N_{BQ}} C_{BMi} + 0.5^{\bullet} \sum_{i=1}^{N_{BQ}} C_{BMi}^{0}$$
 (1)

FCI is estimated in Eq. (1) under capacity limitations that in some cases are below design capacities, demanding extrapolation through the Six-Tenth Rule in Eq. (2) from the equipment capacity limitations (power for machines, area for exchangers and flow rate for vessels and columns). Considering that installation costs for offshore processing are higher than onshore counterparts, a factor is applied in Eq. (3) (Rech, 2012). The annual cost of manufacturing (COM, USD/y) is estimated with Eq. (4), where COL, CRM, CUT and CWT respectively represent annual costs of labor, raw materials, utilities, and waste treatment. Gross annual profit (GAP, USD/y), annual profit (AP, USD/y) and net present value (NPV, USD) are calculated via Eqs. (5)-(7), where REV(USD/y) represents annual revenue, ITR(%) is the income tax rate (ITR = 34%), DEPR(USD/y) represents annual depreciation (DEPR = 0.1*FCI), N(years) is the operational horizon (N = 20 years) and i(%) represents annual interest rate (i = 10%). Revenue has three contributions: (i) FG sold to the plant itself for power production (i.e., it is equal to CUT); (ii) CO2 ultra-rich EOR-Fluid; and (iii) oil production. Economic assumptions and parameters are summarized in Table 2.

$$FCI^{ONSHORE} = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{CAPACITY}{CAPACITY^{LIMIT}}\right)^{6/10}$$
(2)

$$FCI^{OFFSHORE} = 2.2*FCI$$
 (3)

$$COM = 0.18*FCI + 2.73*COL + 1.23*(CRM + CUT + CWT)$$
 (4)

$$GAP = REV - COM$$
 (5)

$$AP = \begin{cases} GAP - (\Pi R/100) \times (GAP - DEPR) & \{GAP > DEPR \\ GAP & \{GAP \leq DEPR \} \end{cases}$$
 (6)

$$NPV = -\left(0.2 + \frac{0.3}{\left(1 + \frac{\bar{t}}{100}\right)} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)^2}\right) *PCI^{OFFSHORE} + \left\{ \times \sum_{k=3}^{N} \frac{AP}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)^k} \right\}$$
(7)

4. Results and discussion

Streams of MS-JT-MP and SS-SS processes are shown in Tables 3 and 4, respectively. Processes have same feed and targets — Fuel-Gas (FG) and EOR-Fluid.

4.1. Process MS-JT-MP

The strongest point of MS-JT-MP is its high capacity of dehydrating the water-saturated raw supercritical fluid ($\approx 68\% mol\ CO_2$, 2363 ppmH₂O, $P=120\ bar)$ in the Molecular-Sieves (MS) unit, attaining $IppmH_2O$ in the final EOR-Fluid. This evidences the extreme degree of dehydration achieved with MS. On the other hand, this brings tough consequences in terms of costs as shown in Sec. 4.3, because the high flow rate of raw supercritical fluid (≈ 54.16 MMSm 3 /d) entails huge MS size with 12 giant high-pressure MS vessels and enormous FCI.

Downstream MS, a small gas flow rate $(5 \text{ MMSm}^3/d)$ is slipped from Dry-Fluid to feed JT and MP units for Fuel-Gas (FG) production. Slipped-gas goes to JT unit for C3+ condensate removal, which is recycled to HPS. The limitations of JT are well-known: a great depressurization (=65 bar) is applied producing temperature fall and condensing C3+ (=2.03 $\text{ MMSm}^3/d$) with high CO₂ content (=78%mol). The lean slipped-gas is heated to $T = 62^{\circ}\text{C}$ and feeds the MP unit for decarbonation, producing FG (1.04 MMSm^3/d , 19.92%mol CO₂) and 1.93 MMSm^3/d of CO₂-rich permeate (=86%mol CO₂) at P = 8 bar, which requires non-negligible power to be recompressed to P = 120 bar to join the Dry-Fluid upstream the Main—CO₂—compressor. Economic consequences are presented in Sec. 4.3.

4.2. Process SS-SS

The 1st SS unit removes water from supercritical fluid SS-Gas to 95.90 ppm-mol and also reduces %C3+ from 4.83% to 2.15%. The two-phase water-C3+ (L + W) SS condensate (5.29 MMSm³/d) is heated in LTX and recycled to HPS, benefiting oil production. A part of SS-Gas (\approx 8.7MMSm³/d) from 1st SS unit is slipped to 2nd SS unit for CO₂ removal and FG production (1.3MMSm³/d) with %CO₂ = 21.85%mol and a condensate with \approx 85%mol CO₂. The EOR-Fluid results from adding the SS-Gas header (SSGH) to CO₂-rich gases (GFLS, GCO2) and liquids (LCO2) extracted in 2nd SS unit to produce FG (21.85%mol CO₂). The final EOR-Fluid has \approx 71%mol CO₂ and 98.39 ppmH₂O.

Table 5 shows SS design and performance parameters achieved by SS-UOE for 1st and 2nd SS units, unveiling differences between SS nozzles of 1st and 2nd SS units, with lengths of L=0.2238m and L=0.7792m respectively. The feed flow rate of 2nd SS unit is lower due to the production of only the required FG for power generation, while the HPS-Gas is much higher, demanding a 1st SS unit for WDP/HCDPA with 12 parallel SS nozzles. The inlet composition for 2nd SS unit also differs from the raw supercritical fluid feeding 1st SS unit, since there is refrigeration and CO₂ condensation and withdrawal upstream the SS in 2nd SS unit.

Figs. 6 and 7 present SS flow path for 1st and 2nd SS units. Fig. 6a depicts SS profiles of T(K) and multiphase sound speed c(m/s) versus x(m) (axial position) for 1st SS unit with typical SS "signatures" as $-\infty$ spatial gradient singularities at the throat $(x = L_C = 0.0752m)$ where the flow is sonic (Ma = 1) (de Medeiros et al., 2017). The two sudden inflexions of c(x) profile near the inlet (x = 0) and at $x \approx 0.03m$ correspond, respectively, to the start of C3+ and water condensations (Fig. 6b, condensation profiles). The vertical discontinuities of T and C profiles correspond to the normal shock after condensate withdrawal at Laval end $(x = L^{Loval} = L^{Shock} = 0.1596m)$. From this point onwards, both profiles are monotonous corresponding to isentropic compression through the ending diffuser, reaching $T^{Outlet} = 37.73^{\circ}C$ and $P^{Outlet} = 53.74$ bar.

Fig. 7a and b report axial transitions through the SS nozzle of 2nd SS unit. Condensation profiles versus x(m) are depicted in Fig. 7b, showing the SS path starting with high condensation of all species. The reason has to do with the SS inlet state: in 2nd SS unit the inlet fluid is two-phase, practically on the bubble-curve (= 100% liquid) and very close to the critical-point (Fig. 7c); i.e., high compressibility is expected. As expansion occurs, C1–C2 revaporizes, while CO₂ initially re-vaporizes less intensely and then

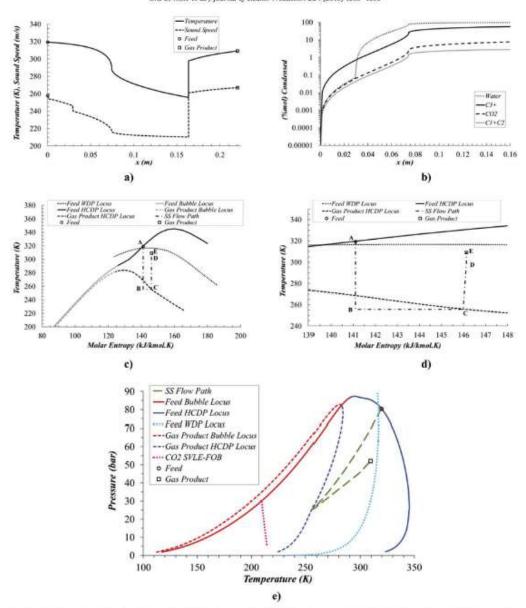


Fig. 6. 1st SS unit of SS-SS alternative: (a) T(K) and c(m/s) vs x(m); (b) 3mol condensed vs x(m); (c) SS path on plane $T \times S$ with feed VLE envelope, feed WDP locus and lean-fluid VLE envelope; (d) magnification of (c); (e) SS path on plane $P \times T$ with feed VLE envelope, feed WDP curve and lean-fluid VLE envelope.

accumulates substantially as liquid. Fig. 7a reports molar vapor-fraction at $x=t^{Lanval}$, Ma_{BS} , and final CO_2 content in the decarbonated fluid versus Ma^{Shock} , a SS design parameter. Ma^{Shock} expresses the highest Ma (and lowest $T=T_{BS}$ and $P=P_{BS}$) in SS path. Ma_{BS} is the Ma value just before shock and after condensate withdrawal, showing the flow as subsonic after liquid withdrawal ($Ma_{BS}=0.9651$) for $Ma^{\mathrm{Shock}}=1.6$, chosen to avoid crossing the CO_2 freeze-out SVLE boundary at $Ma^{\mathrm{Shock}}=1.65$ (Fig. 7a).

Figs. 6e and 7c display SS path on plane P x T with feed and product VLE envelopes for both SS units. In Fig. 6e the feed water

dew-point (WDP) curve is present, showing that the inlet raw supercritical fluid of 1st SS unit condenses C3+ from the outset, with later water condensation when the WDP curve is crossed. Just before shock, the water-C3+ condensate is removed, generating the slenderer lean-fluid VLE envelope. In Fig. 7c there is no WDP curve, since 2nd SS unit works with $100 \mathrm{ppmH}_2\mathrm{O}$ feed. The minimum temperature in 2nd SS unit occurs at $Ma = Ma^{\mathrm{Shock}} = 1.6$, where condensate ($\approx 69.7\%$ of feed CO₂) is withdrawn with $T = T_{\mathrm{BS}} = 61.15^{\circ}\mathrm{C}$, $P = P_{\mathrm{BS}} = 21.7$ bar. Just after condensate removal, Ma falls to subsonic $Ma_{\mathrm{BS}} = 0.9651$ implying no normal shock in 2nd SS unit.



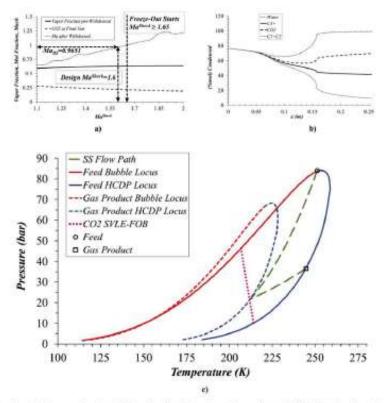


Fig. 7. 2nd SS unit of SS-SS alternative: (a) Mu_{RS} vapor-fraction and CO₂ mol fraction of decarbonated-gas product vs Ma^{thore}; (b)Smol condensed vs x(m); (c) SS path on plane P x T with feed VLE envelope, SVLE CO₂ freeze-out boundary and decarbonated-gas VLE envelope.

Operation of 1st SS unit is also depicted on $T \times S$ diagrams in Fig. 6c-d (6d magnifies 6c), $T \times S$ is useful to check obedience to the 2nd Law of Thermodynamics throughout the SS path. Segment AB is the isentropic expansion path terminating inside the VLE envelope of lean gas product (SS-Gas). As liquid is withdrawn, the path moves isothermally on segment BC, ending at the dew-point locus of SS-Gas. At C, the irreversible adiabatic normal shock occurs through segment CD, increasing SS-Gas molar entropy (Fig. 6d). Finally, DE represents the isentropic compression through the ending diffuser.

4.3. Processes comparison

Comparisons are done for oil production, EOR-Fluid ppmH₂O, power demand, CO₂ emissions, FCI and NPV in Figs. 8 and 9, Tables 6 and 7 respectively present MS-JT-MP and SS-SS economic results and key streams.

The power demand of SS-SS (Fig. 8c) is 167.2 MW, while MS-JT-MP requires only 105 MW, a consequence of supercritical fluid depressurization to P=81 bar to feed 1st SS unit, while MS works at high-pressure (P=120 bar) keeping the Dry-Fluid at P=120 bar, entailing only one stage in Main-CO₂-Compressor of MS-JT-MP, while SS-SS requires two. Thus 1.3 MMSm³/d of FG with 300 CO₂=21.852mol is produced in SS-SS, where main power demanding units comprise the two-stage Main-CO₂-Compressor and EOR-Fluid pump, representing =58.42 and =26.12 of total power, respectively. Meanwhile, the FG of MS-JT-MP is only 1.04 MMSm³/d with 300 CO₂=19.922mol. In other words, MS-JT-MP

produces a better FG at lower flow rate, emitting 1.195 MMSm³/d of CO₂ (Table 7) while SS-SS emits 1.32 MMSm³/d, a 9.5% greater value.

Regarding Table 6, the FCI of SS-SS attains 925 MMUSD, with gross annual profit GAP = 2083 MMUSD/y, and NPV = +8211.7 MMUSD after 20 operational years. MS-JT-MP achieves = 10% greater investment and = 25% less profitability: FCI = 1045 MMUSD, GAP = 1597.6 MMUSD/y and NPV = 6096.8 MMUSD. The economic inferiority of MS-TT-MP is explained with Figs. 8 and 9.

Fig. 8a shows SS-SS with greater oil production, a consequence of its higher recycle of water-C3+ condensate from 1st SS unit (5.29 MMSm3/d, 58.48mol CO2) versus the modest highly-carbonated condensate from JT unit of MS-JT-MP (2.03 MMSm3/d, 78,3%mol CO₂) in Table 3. This recycle impacts oil production, because heavier species barred in 1st SS unit and JT accumulate in HPS enlarging the respective oil effluents. Fig. 8a informs that SS is greater C3+ catcher than JT, while Fig. 8b unveils MS unit of MS-JT-MP as greater water remover than 1st SS unit. But, this is a Pyrrhic victory, since the =100ppmH2O left by 1st SS unit in EOR-Fluid does not imply any operational issue, whereas the 1ppmH₂O left by MS inflicts a devastating toll in terms of FCI of 12 expensive MS vessels (D = 4.1m, L = 11.24m) of MS-JT-MP, confirmed in Fig. 8e showing MS FCI as the lion's share of MS-JT-MP FCI. Fig. 9 depicts NPV of alternatives versus time, showing SS-SS with higher cash-flow on all years and greater NPV = 8211.7 MMUSD. Finally, Fig. 8d reports the greater CO2 emissions of SS-SS relatively to MS-JT-MP (Table 7), a consequence of the former greater power consumption (Fig. 8c). It should be noticed that the emissions of SS-SS and MS-JT-MP are not

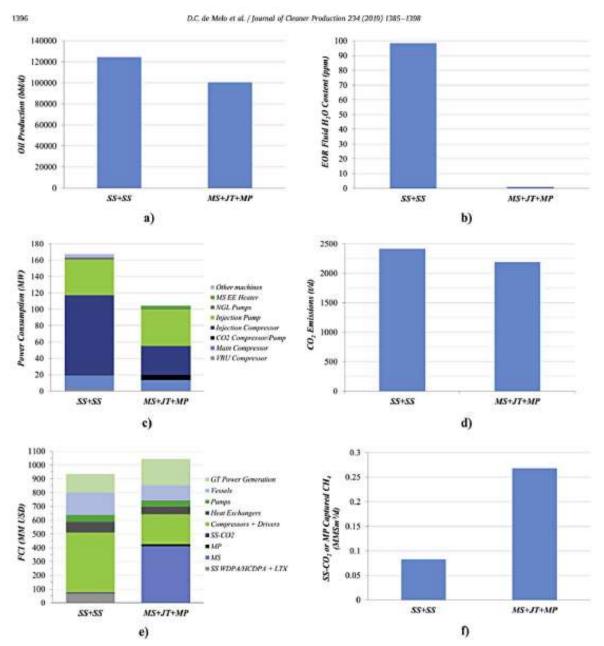


Fig. 8. SS-SS versus MS-JT-MP: (a) oil production; (b) EOR-Fluid ppmH₂O; (c) power consumption; (d) CO₂ emissions; (e) FO; (f) CH₆ into EOR-Fluid.

in the same proportion of the respective power consumptions. The reason corresponds to the very different compositions and heating-values of the fuel-gases of SS-SS and MS-JT-MP (Table 7, footnotes). The FG of SS-SS is highly "decarbonized" (i.e., much less heavy hydrocarbons) thanks to deep extraction of heavy species in the 2nd SS unit, leading to FG rich in CH₄ and CO₂, while the MS-JT-MP membrane-permeation does just the opposite; i.e., it enriches the retentate (FG) in heavy species since practically only CO₂ and CH₄ permeate through the membrane. In connection with the idio-syncrasies of membrane-permeation, Fig. 8f reports MS-JT-MP with

greater CH₄ capture into the EOR-Fluid (Table 7), a consequence of the poor CO₂/CH₄ selectivity of membrane-permeation compared to the 2nd SS unit which preserves most of CH₄ in the FG.

5. Conclusions

Two alternatives — MS-JT-MP, SS-SS — for large-capacity conditioning of CO₂ ultra-rich supercritical fluid in offshore plant with total fluid reinjection are investigated. Alternatives contemplate oil/gas/water separation, fluid-dehydration, HCDPA, CO₂ removal



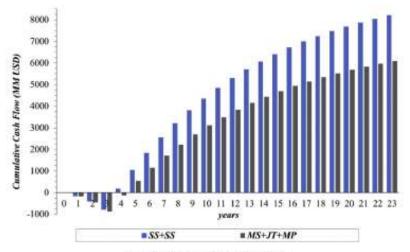


Fig. 9. Net present value (20 years of operation),

Table 6 Summary of economic results.

Process	FCI (MMUSD)	COM (MMUSD(y)	REV (MMUSD(y)	CUT (MMUSD/y)	GAP (MMUSD(y)	NPV (MMUSD)
22-22	935.6	280.3	2363.0	90.3	2083.0	+8211.7
MS-JT-MP	1045.0	292.0	1889.6	83.5	1597.6	+6096.8

Table 7 Key-streams (MMSm³/d).

MMSm³/d	22-22	MS-JT-MF
Riser	90.15	90.15
EOR-Fluid	50.09	50.96
Firel-Gas	1.30	1.04
Main Recycle	8.31	2.05
Water-C3 + Condensate	5.29	2.03
HPS-Ges	52.24	50.01
Captured CO ₂	0.65611	1.661921
Captured CH ₄	0.078585	0.267744
CO ₂ Emissions	1.31989	1.1945
CUL	2.0	3.43

- * 70.8%mol CO₂
- 69.8%mol CO₃
- (Xmol) 21.85XCO₂, 74.73XC1, 2.06XC2, 0.25XC3, 0.02XC4
- ^d (8mol) 19.928CO₂, 69.13%C1, 6.498C2, 2.46%C3, 0.848C4, 0.24%C5, 0.068C6, 0.03%C7.

for FG production and EOR compression/pumping. Plant treats = 56 $MMSm^3/d$ of supercritical fluid with = 68%mol CO₂ for dehydration via Molecular-Sieves (MS) in MS-JT-MP alternative or via 1st SS unit in SS-SS alternative. Results are compared in terms of power demands, CO2 emissions, oil productions and economic metrics, showing that SS-SS has =33% higher NPV and =10% lesser investment (FCI), the latter difference due to the outstanding FCI of MS units in MS-JT-MP for this size of service, and the former difference accounting for the inferior FCI of SS-SS as well as its much greater oil production due to excellent recycle of C3+ condensate to the primary oil-gas-water separator (HPS) from 1st SS unit. Regarding CO2 capture, the proposed 2nd SS unit is comparatively better than MP: in spite of its higher complexity, heat-integration and use of refrigeration, the 2nd SS unit is smaller and has lower FCI relatively to Membrane-Permeation of MS-JT-MP (Fig. 8e). Therefore, the best alternative on economic grounds is the SS-SS

process comprising two SS units for the huge dehydration service and for CO2 removal. Nevertheless, alternative SS-SS produces ≈ 9.5% more CO₂ emissions than the conventional MS-JT-MP, being the principal reason for this the maximum feed pressure required by 1st SS unit of 80.5 bar to avoid compressibility shortcomings, which forces depressurization of the huge flow of raw supercritical fluid, imposing a downstream expensive re-compression penalty leading to higher power consumption and emissions. On the other hand, SS-SS can still assume the best environmental position if its outstanding economic leverage is used to afford a post-combustion capture plant to abate emissions above such = 9.5% excess relative to MS-JT-MP. It is simply the "Law of the Strongest": the more richer SS-SS solution can afford its self-cleaning by installing a postcombustion plant to remove its uncomfortable excessive emissions. So, thanks to its outstanding economic performance, SS-SS is also "potentially" the cleaner process solution for such complex processing problem.

Acknowledgements

Authors acknowledge research grant from PETROBRAS S.A. (0050.0096933.15.9), Jl. de Medeiros and OQF Araújo acknowledge research grants from CNPq-Brazil (311076/2017-3).

Nomenclature

 $c(T,P,\underline{Z})$: Sound speed of multiphase fluid at (T,P,\underline{Z}) (m/s) D_b , $D_{\overline{b}}$, D_0 : Inlet, throat and outlet SS diameters (m) L, L_C , L_D : Total, converging and diverging SS lengths (m) L^{LMAL} , L^{Shock} : Laval nozzle length and SS axial position at normal shock $(L^{Shock}=L^{LMAL})$ (m)

Ma-v/c; Mach Number

Ma^{Shock}: Ma just before normal shock and condensate withdrawal

nc: Number of components

P, PPCQ2: Pressure (bar),CO2 partial-pressure (bar)

T: Temperature (K)

v, x: Axial velocity of multiphase fluid (m/s) and SS axial position (m)

Z: Vector (nc x 1) of species mol fractions in multiphase fluid

Economy Terms

AP, GAP, REV: Annual profit, gross profit and revenues (USD/y) CUT, COM: Annual utility and manufacturing costs (USD/y) FCI, ITR, NPV: Fixed capital investment (USD), % income tax rate, net present value (USD)

Greek Terms

α, β: SS converging and diverging angles (deg) with linear

diameter profiles $\eta^{EXP} S_i \eta^{CAP} S_i$ SS expansion and compression adiabatic efficiencies (%)

ρ: Multiphase fluid density (kg/m³)

 $\mathbb{E}_{F^0}\binom{n_P}{n_P}_{T,Z}$: Isothermal compressibility of multiphase fluid (kg/Pa.m 2) T,Z :

References

- ANP, 2017, Bacia de Santos Sumário Geológico e Áreas em Oferta, http://rodadas.
- anp.gov.be/arquivos/RoundP9/Mapas/SUMAROO_CEOLOCICO_LP3.pdf.
 Araújo, O.F.A., Reis, A.C., de Medeiros, J.L. Nascimento, JF., Grava, W.M., Musse, A.P.S., 2017. Comparative analysis of separation Technologies for pro-
- outset, ACS, 2017. Comparative analysis of septration recimionges for pro-cessing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields. J. Clean. Prod. 155, 12—22. https://doi.org/10.0016/j.cleptv.2010.06.073. Arinelli, L.O., Trotta, T.A.F. Teixeira, A.M., de Medeiros, J.L. Araŭjo, O.Q.F., 2017. Offshore processing of CO2 rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes. J. Nat. Cas Sci. Eng. 46, 199—221. https://doi.org/10.1016/jj.

- BP, 2018. Statistical Review of World Energy, UK, https://www.bp.com/en/global/
- curporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.fstml.
 Burgers, W.F.J., Northrop, P.S., Kheshgi, H.S., Valencia, J.A., 2011. Worldwide development potential for sour gas. Energy Procedia 4, 2178-2184. https://doi.org/
- opinion potential for sour gas, energy rivection 1, a 170 250
- Castier, M., 2016, Effect of side streams on supersonic gas separations, J. Nat. Gas Sci.
- de Medeiros, J.L., Arinelli, L.O., Aranjo, O.Q.F., 2017. Speed Sound of multiphase and multi-reactive equilibrium streams: a numerical approach for natural gas ap-plications. J. Nat. Gas Sci. Eng. 46, 222–241. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.
- Dong, K., Sun, R., Hochman, G., 2017. Do natural gas and renewable energy consumption lead to less CO₂ emission? Empirical evidence from a panel of BBBCS countries. Energy 141, 1466—1478. https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.092.
- EIA. Annual Energy Outlook 2019 with Projections to 2050. https://www.eia.gov/
- outbooks/eco/. Galfney, Cline, Associates, 2010. Review and Evaluation of Ten Selected Disco and Prospects in the Pre-salt Play of the Deepwater Santos Basin, Brazil, CG/JW/ RLG/C1820.001GCABA.1914, ANP, Brazil, Imes, A.S., Price, B.C., Ryan, J.M., Styring, R.E., 1983, Pilot tests prove out cryogenic acid-gas/hydrocarbon separation processes. Oll Cas J. 81, 85–86.
- IEA, International Energy Agency, 2009. CO₂ Storage in Depleted Gas Fields. Technical study, report no 2009/01, 2009. https://www.globalccsinstitute.com/. Machado, P.B., Monteiro, J.G.M., de Medeiros, J.L., Epsom, H.D., Araujo, O.Q.F., 2012.
- Supersonic separation in onshore natural gas dew point plant. J. Nat. Gas Sci. Eng. 6, 43–49. https://doi.org/10.1016/j.jngss-2012.03.001.

 Merkel, T.C. Zhou, M., Baker, R.W., 2012. Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant. J. Memb. Sci. 389, 441–450. https://doi.org/10.1016/j. ct2011.11.012.
- b, O., 2012. Oil & gas costs perspectives: focus un conventional oil & gas projects.
 In: 10th ASPO Conference.
- In: 10th ASPO Conference, Turton, R., Ballie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A., 2009. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, third ed. Prentice Hall International Series, Wu, R., Geng, Y., Liu, W., 2017. Trends of natural resource footprints in the Bric (Brazif, Russia, India and China) countries. J. Clean. Prod. 142, 775–782. https:// loi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.130,

APÊNDICE B

ARTIGO TÉCNICO PUBLICADO EM REVISTA QUALIS A:

Arinelli, L. O.; Medeiros, J. L.; Melo, D.C.; Teixeira, A. M.; Brigagão, G. V.; Passarelli, F. M.; Grava, W. M.; Araújo, O. F. Q. Carbon Capture and high-capacity supercritical fluid processing with supersonic separator: Natural gas with ultra-high CO₂ content. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 66 (2019), p. 265-283. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.04.004

Journal of Natural Gas Science and Engineering 66 (2019) 265-283



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Natural Gas Science and Engineering

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



Carbon capture and high-capacity supercritical fluid processing with supersonic separator: Natural gas with ultra-high CO2 content



Lara de Oliveira Arinellia, José Luiz de Medeirosa, Darley Carrijo de Melob, Alexandre Mendonça Teixeira[®], George Victor Brigagão[®], Fabio Menezes Passarelli[®], Wilson Mantovani Grava^b, Ofélia de Queiroz F. Araújo^a

* Escola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, CT, E, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, R.J., 21941-909, Brasil

ARTICLE INFO

Supersonic separator Supercritical fluid processing Ultra-high CO2 content Natural gas conditioning CO₂ freeze-out

ABSTRACT

Some deep-water offshore fields produce oil with high gas/oil ratios and ultra-high %CO2 (> 60%mol) with the onus of processing low-grade gas simultaneously handling huge CO2 dispatch goals. Thus, processing solutions are needed to make feasible such high-capacity gas rigs hundreds of kilometers offshore. Feasibility relies on the choices for CO2 capture and adjustment of water and hydrocarbon dew-points of such high flow rate gas. This problem was approached adopting supersonic separators for dew-point adjustments and for CO2 capture on a floating-hub processing 50 MMsm3/d of CO2 ultra-rich gas, reinjecting 96% of treated CO2-rich gas for enhanced oil recovery, while reserving 4% as fuel-gas after CO2 abatement to 20%mol for power production. Process alternatives were assessed in terms of power demand and profitability comparing supersonic separator with membrane-permeation for CO2 removal. Results show that 1st supersonic separator for dew-point adjustments of raw gas recycling condensate to the oil-gas-water separator and 2nd supersonic separator for CO2 removal avoiding CO2 freeze-out, give optimum net present value and minimum CO2 emissions. On one hand, these facts are consequences of less compressor investment as 2nd supersonic separator ejects pressurized CO2 condensate requiring 5% less compression power for enhanced oil recovery relatively to the power required by the lowpressure CO2-rich permeate from the membrane-permeation alternative. On the other hand, the best net value of supersonic separator alternative also reflects its highest revenues derived from recycling condensate from 1st supersonic separator entailing 18% higher oil production.

1. Introduction

The processing of raw natural gas (NG) to fuel-gas comprises wellknown operations normally in the following order: (i) H2S removal; (ii) water dew-point adjustment (WDPA) via dehydration; (iii) hydrocarbon dew-point adjustment (HCDPA) via hydrocarbon removal (i.e., propane and heavier or C3+); and (iv) CO2 removal. Over 10% of world NG reserves contain 15-80%mol CO2 classified as medium (15-30%mol), rich (30-60%mol) and ultra-rich (> 60%mol) CO2 NG (Burgers et al., 2011). CO2 removal is not only important to reach specifications, but also to reduce CO2 emissions with economic benefits if CO2 is injected in oil fields for enhanced oil recovery (EOR) (Araújo and de Medeiros, 2017). EOR is economically positive as shown by tests of CO2 injection and depletion for heavy oil recovery after cold production with oilsands in Canada (Shokri and Babadagli, 2017). In non-associated NG fields, CO2 can be pipeline-dispatched to EOR, or can be stored in depleted fields or aquifers (Indonesia, Norway) (Burgers et al., 2011). Some examples of huge NG reserves with high CO2 contents are: Brazil offshore fields with high gas-oil ratio (GOR) such as Libra (Oil $\approx 15 \times 10^9$ bbl, GOR ≈ 500 sm³/m³, CO2 ≈ 45%mol); US LaBarge gas field (CO2 ≈

Abbreviations: C3+, Propane and Heavier; CFD, Computational Fluid Dynamics; CPA-EOS, Cubic-Plus-Association EOS; CW, Cooling-Water; ED, Electric-Driver; EOR, Enhanced Oil Recovery; EOS, Equation-of-State; GT, Gas-Turbine; HCDP, Hydrocarbon Dew-Point; HCDPA, Hydrocarbon Dew-Point Adjustment; HPS, High-Pressure Separator; HW, Hot-Water; JT, Joule-Thomson; LLS, Liquid-Liquid Separator; LTX, Low-Temperature Condensate Catcher; MMsm3/d, Millions of standard m³ per day; NG, Natural Gas; PHW, Pressurized-Hot-Water; PR-EOS, Peng-Robinson EOS; SS, Supersonic Separator; SVLE, Solid-Vapor-Liquid Equilibrium; SW, Seawater; TF, Thermal-Fluid; TX, Turbo-Expander; USD, US Dollar; UOE, Unit Operation Extension; VLE, Vapor-Liquid Equilibrium; VLWE, Vapor-Liquid-Water Equilibrium; WDP, Water Dew-Point; WDPA, Water Dew-Point Adjustment; WHRU, Waste-Heat Recovery Unit; WW, Warm-Water

Corresponding author.

E-mail address: Jim@eq.ufrj.br (J.L. de Medeiros).

https://doi.org/10.1016/j.jngsc.2019.04.004 Received 19 November 2018; Received in revised form 21 March 2019; Accepted 5 April 2019 Available online 12 April 2019 1875-5100/ @ 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

b CENPES, PETROBRAS S.A., Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, R.J., 21941-970, Brazil

L.d.O. Arinelli, et al.

65% mol) and E-Natuna SE-Asia offshore gas field ($Gas = 1.3*10^{12} \text{ sm}^2$, $CO_2 = 71\% \text{mol}$).

1.1. CO2 removal from CO2-rich NG

Chemical-Absorption, Physical-Absorption, Membrane-Permeation, Gas-Liquid Membrane Contactor and Cryogenic-Distillation can remove CO₂ from CO₂-rich NG. Chemical-Absorption uses high-pressure chemical solvent absorption – aqueous MEA/MDEA – and low-pressure solvent regeneration releasing CO₂ top product, both steps modeled with reactive vapor-liquid equilibrium (VLE) (de Medeiron et al., 2013a). Chemical absorption solvents have high H₂O/amine molar ratio from 6 to 15 and absorb CO₂ via reversible, exothermic, ionizing reactions (de Medeiros et al., 2013a) as shown in Eq. (1) for MDEA (unitary amine/CO₂ ratio), preceded by formation of aqueous CO₂ in VLE at given fugacity (f_{CO2}).

$$HOC_2H_4$$
- NCH_3 - C_2H_4OH + $CO_2(aq)$ + H_2O ** HOC_2H_4 - NH + CH_3 - C_2H_4OH + HCO_3 - (1)

Chemical-Absorption accepts low to high CO2 fugacity with high CO_2/CH_4 selectivity, implying low CH_4 losses to CO_2 product, but with issues such as high capture-ratio (10–18 kg^{Solver}/kg^{CO2}) entailing high solvent circulation, high heat-ratio regeneration (2-4 MJ/kg^{CO3}) and low-pressure stripped CO2 requiring compression for EOR. In the context of new Chemical-Absorption solvents, Zhang et al. (2018) (Zhang et al., 2018) pointed out that amino-acid salts solutions show high-efficient CO2 absorption in comparison with amines; however, there is still a need for novel amino-acid salts capable to improve CO2 desorption and solvent regeneration performance, in addition to thermodynamically-based models to describe CO2 absorbed in such mixtures (Zhang et al., 2018). In this regard, Li and Zhang (2018) proposed a prediction model based on generalized machine learning representation for CO2 solubility data in order to overcome the drawbacks of conventional methods (e.g., Equation-of-State). This method captures the non-linear relationship between conditions and CO2 solubility, allowing to understand the intrinsic trends of CO2 solubility. Physical-Absorption has better capture-ratio $(1-10~kg^{\rm foliest}/kg^{\rm CO2})$ at high $\hat{f}_{\rm CO2}$, but with poor CO2/CH4 selectivity and high CH4 losses in CO2 product at low-pressure. Membrane-Permeation splits CO2/CH4 through skin-dense hollow-fiber or spiral-wound membranes, with low footprint, modularity and flexibility to feed %CO2 as advantages, while disadvantages are inverse selectivity-capacity relationship, low-pressure CO2 permeate and CH4 losses for high %CO2 feeds (Aradjo et al., 2017). Araújo et al. (2017) compared Chemical-Absorption, Physical-Absorption and Membrane-Permeation for 10-50%mol CO2 NG offshore processing, electing hybrid Membrane-Permeation/Chemical-Absorption as best alternative, assuming Pressurized-Hot-Water (PHW) available from Waste Heat Recovery Units (WHRU) of turboshafts. Nguyen et al. (2016) also appraised WHRU for thermally efficient Chemical-Absorption using PHW for solvent regeneration. The Gas-Liquid Membrane Contactor is a shell with non-selective hollow-fibers inside, where COrich NG is fed in shell side with chemical solvent flowing through hollow-fibers or vice-versa, both schemes accepting co-current/countercurrent contacts (de Medeiros et al., 2013b; Kang et al., 2017). Gasliquid Contactors with aqueous MEA/MDEA were modeled for highpressure 10%mol CO2 NG with rigorous reactive VLE (e.g., Eq. (1)), thermal and compressible two-phase flow effects via one-dimensional (1D) framework, proving its feasibility for offshore rigs (de Medeiros et al., 2013b). Other authors confirmed contactor feasibility for treating 45-70%mol CO2 NG (Kang et al., 2017). Cryogenic-Distillation splits CH4-CO2 at low-temperature and high-pressure, with the leverage of liquid CO2 product ready for EOR pumping. Cryogenic-Distillation was compared with Chemical-Absorption for 5-65%mol CO2 NG, being superior above 10% mol CO2 as liquid CO2 demands less EOR power than low-pressure CO2 from Chemical-Absorption (Langé et al., 2015). Dual-

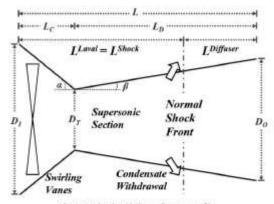


Fig. 1. SS sketch with linear diameter profiles.

pressure Cryogenic-Distillation was also shown to have best exergy efficiency for 40%mol CO₂ NG producing 50 ppm CO₂ NG for liquefaction (Baccanelli et al., 2016).

1.2. Supersonic separator for CO2 removal and NG conditioning

Supersonic separator (SS) is a new operation for raw NG conditioning. It expands raw NG through a converging-diverging nozzle -Laval nozzle - to supersonic flow creating deep T falls causing condensation of propane and heavier hydrocarbons (C3+) and water, which are separated from gas by centrifugal swirl (Schinkelshoek and Epsom, 2008). Fig. 1 sketches SS with linear diameter profiles assuming 1D axial fluid motion as dominant. A critical SS modeling aspect is the correct evaluation of sound speed (c) to calculate Mach Number (Ma) along the flow (Arinelli et al., 2017). As an equilibrium single-phase or multiphase thermodynamic property, c is highly affected by changes of density (p) and isothermal compressibility $(\Xi_p \equiv \left(\frac{S_p}{p^2}\right)_{T,2})$ of the multiphase fluid: both influence c inversely; i.e., as p or Ξ_p increases, c decreases (de Medeiros et al., 2017). Thus, c suddenly falls when gas initiates condensation of a single liquid C3+ or water, or of two immiscible liquids water-C3+. In SS modeling c is calculated either for vapor flow or for two-phase (vapor-C3+, vapor-water) flow or yet for three-phase flow (vapor-water-C3+). Multiphase compressible SS flow is described by Ma: (i) flow is subsonic in the converging section (Ma < 1); (ii) sonic at the throat (Ma = 1); (iii) supersonic in the diverging section (Ma > 1) until the normal shock, which should be preceded by condensate collectors; and (iv) post-shock subsonic flow of lean gas through the diverging diffuser (Arinelli et al., 2017). A SS idiosyncrasy is the meta-stability of supersonic flow against higher discharge pressure, Past, relatively to the supersonic P, so that the supersonic flow gradually loses stability as Pow-P increases positively, eventually leading to normal shock. This sudden irreversible transition turns supersonic flow into subsonic, increasing entropy, P. T subjected to mass, energy and momentum conservation (Arinelli et al., 2017). Thus, the water-C3+ condensate must be collected upstream the shock, otherwise it re-vaporizes destroying separation. In Fig. 1, the Laval is the converging-diverging nozzle upstream the shock, while the diffuser is the downstream diverging prolongation, where lean NG subsonic flow continuously decelerates gaining P and T until the discharge at Post. The shock irreversibility impedes the final gas to recover its feed pressure Pin; i.e., non-negligible head-loss Pin-Past occurs according to shock intensity: the higher the supersonic Ma at pre-shock (Ma5A the higher Pin pour

Since SS introduction twenty years ago (Schinkelshoek and Epsom, 2008; Machado et al., 2012), analytical SS research has evolved via thermodynamic approaches (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al.,

2017; Castier, 2016; Secchi et al., 2016; Teixeira et al., 2018) and computational fluid dynamic (CFD) approaches (Wen et al., 2012; Yang et al., 2014; Shooshtari and Shahsavand, 2017). As pointed out elsewhere (Arinelli et al., 2017), despite easily implemented and with great presence in SS literature, CFD SS studies are incomplete as CFD still cannot handle complex phase-behavior and phase-change, neither the multiphase sound speed (c), all essential SS features with condensing feeds (e.g., raw NG). Thermodynamic SS approaches, on the other hand, handle phase transitions and multiphase c but impose thermodynamic equilibrium, a condition not fully manifested in SS lapse of few milliseconds. Nevertheless, SS thermodynamic approaches are more valuable for condensing feeds as they represent SS limiting behavior satisfying the 2nd Law of Thermodynamics. Meanwhile, ordinary CFD SS approaches with condensing feeds openly violate the 2nd Law as CFD leads to unrealistic too cold pre-shock temperatures translated as adiabatic destruction of entropy, a prohibited circumstance (Arinelli et al., 2017). Sec. 2.1 addresses this and other controversial aspects of CFD SS modeling with raw NG. Since an extensive review on CFD SS simulation for raw NG, including assessment of CFD flaws, was provided in Arinelli et al. (2017), there is no point in doing the same here, excepting considering recent emblematic SS-CFD specimens (Wen et al., 2012; Yang et al., 2014; Shooshtari and Shahsavand, 2017) which are questioned in Secs. 1.3 and 2.1 counterpointed by the present rigorous thermodynamic SS modeling.

SS was thermodynamically modeled for NG WDPA + HCDPA by Arinelli et al. (2017) with rigorous multiphase compressible supersonic flow and multiphase sound speed by de Medeiros et al. (de Medeiros et al., 2017), both considering all possibilities, single-phase vapor, twophase (vapor-C3+ or vapor-water) or three-phase (vapor-water-C3+) equilibrium. A remarkable difference of (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al., 2017) to other thermodynamic SS studies with NG (Castier, 2016; Secchi et al., 2016) is that the latter only contemplated HCDPA for dehydrated NG feeds, circumventing three-phase vapor-liquid-water equilibrium (VLWE) on SS flow path with raw NG as fully done in (Arinelli et al., 2017). Arinelli et al. (2017) additionally modeled the LTX which operates with SS when executing WDPA + HCDPA of raw NG; i.e., SS should discharge cold water-C3+ condensate into the heated LTX vessel to avoid gas-hydrates. Arinelli et al. (2017) also applied SS for CO2 abatement from CO2-rich NG, provided NG was previously treated for WDPA + HCDPA for exclusive CO2 condensation under deep T fall. In this case, CO2 freeze-out is a concern that must be avoided to prevent plugging; i.e., SS flow path must not cross the CO2 freeze-out border by admitting a maximum Ma to keep $T > T^{Preco-Ox}$ That is, the appropriate solid-vapor-liquid equilibrium (SVLE) CO2 freeze-out boundary must be pre-located for correct design of SS CO2 removal. Arinelli et al. (2017) compared SS to treat 44%mol CO₂ raw NG for WDPA + HCDPA and CO2 removal versus conventional ways: glycol-absorption WDPA; Joule-Thomson expansion HCDPA; and membrane-permeation CO2 removal. Results elected SS as best WDPA + HCDPA alternative, achieving better lean NG with less power consumption. Regarding CO2 removal, membrane-permeation gave best separation achieving 15%mol CO2 in single-stage, while SS achieved only 21.85%mol CO2 - barred by freeze-out avoidance - but producing high-pressure CO2-rich liquid, requiring 30% less EOR power.

To simulate membrane-permeation and SS units, both not offered in HYSYS simulator, Arinelli et al. (2017) and de Medeiros et al. (de Medeiros et al., 2017) developed HYSYS Unit Operation Extensions (UOE): (i) MP-UOE a membrane-permeation model with estimated permeances from field data (Arinelli et al., 2017); (ii) PEC-UOE for rigorous determination of phase-equilibrium c for Ma calculation on SS flow path (de Medeiros et al., 2017); and (iii) SS-UOE a rigorous thermodynamic model for SS multiphase flow, multiphase c, condensate separation and shock transition, which designs SS forcing $Ma^{Throws} = 1$ with specifications (Fig. 1) feed data, inlet-outlet diameters (D_1D_D) , converging-diverging wall angles (a_pS) , expansion-compression adiabatic efficiencies $(\eta^{EXD}\phi_{ij})^{CMD}\phi_{ij}$ and maximum pre-shock Ma, Ma^{Shock}

(Arinelli et al., 2017). SS-UOE and PEC-UOE are rigorous tools running with any HYSYS thermodynamic package – e.g., Peng-Robinson Equation-of-State (PR-EOS) or Cubic-Plus-Association Equation-of-State (CPA-EOS) – rendering multiphase Sp profiles with correct SS throat signatures (Appendix A). SS-UOE retrieves feed parameters from HYSYS flowsheet and installs SS products into it. SS-UOE designs SS obtaining $L_{\rm C}$, $L_{\rm D}$, $L^{\rm Shock}$, $L^{\rm Diffuser}$ and throat diameter $D_{\rm T}$ (Fig. 1), calculating outlet gas, water-C3+ condensate and SS head-loss.

1.3. Present work

SS for condensate segregation from high-pressure feeds is evolving beyond ordinary WDPA + HCDPA and CO₂ removal NG applications. Recently, Teixeira et al. (2018) presented an "out-of-the-box" SS recovery of hydroxylated thermodynamic hydrate inhibitors – methanol, ethanol and ethylene-glycol – from high-pressure raw NG contacted with inhibitors in flowlines, obtaining remarkable results. Treating such raw NG in SS with small water injection, allows to recover inhibitors as water-inhibitor condensate, besides collecting saleable C3+ and producing NG with WDPA + HCDPA grades. Such results were only possible because SS was modeled with supersonic three-phase flow of gas, liquid C3+ and water-inhibitor phase, simultaneously with three-phase equilibrium c property, solved with CPA-EOS appropriate for associative water-hydroxylated systems (Folas et al., 2005; Karakatsani and Kontogeorgis, 2013). SS results of (Teixeira et al., 2018) also come from HYSYS simulation using SS-UOE and PEC-UOE.

Here, such successful SS applications thermodynamically solved with SS-UOE and PEC-UOE (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al., 2017; Teixeira et al., 2018) were deepened in the innovative large-scale offshore processing of CO2 ultra-rich raw NG exclusively using SS operations. The scenario is a floating-hub processing ~ 120,000 bbl/d of oil and = 50 MMsm3/d of = 68%mol CO2 raw NG. About 4% of raw NG is slipped to produce = 1 MMsm2/d of = 20%mol CO2 Fuel-Gas for power generation, while the rest is processed for injection as = 21%mol CO2 EOR-Fluid with 5 250 ppmH2O, after enriched with CO2 withdrawn from Fuel-Gas. For a compact flowsheet, suited to giant flow rates at remote locations, design should privilege modular reliable units and avoid cumbersome ones like glycol/adsorption debydrations and CO2 capture options in Sec. 1.1, which entail prohibitive footprints, costs and make-up issues. Thus, two SS units were devised to execute WDPA + HCDPA and CO2 capture from CO2 ultra-rich raw NG. The literature of raw NG treatment never considered similar conditions. neither such high CO2 content vis-à-vis CO2 freeze-out issues.

1.3.1. Originality aspects

The literature presents recent SS studies with raw NG, but, excepting (Arineili et al., 2017; de Medeiros et al., 2017; Teixeira et al., 2018), all bear modeling deficiencies. For example, Wen et al. (2012) and Yang et al. (2014) simulated SS with raw NG. The former compared diffusers regarding pressure recovery, while the latter studied impacts of expansion ratios and pre-shock Ma on pressure recovery. Despite apparently different, these works share two basilar points: use raw NG with condensable C3+ and water; and model SS flow path with CFD commercial software. The consequence of such choices is evidently some error in SS profiles as CFD cannot generate phase-change along the SS supersonic flow, an inherent characteristic of raw NG. Other limitations found in these and other CFD works are: (i) did not calculate the correct sound speed (c) property for multiphase streams, a critical factor in SS with raw NG; (ii) ignoring phase-change in SS path leads to too cold and wrong pre-shock T profile; and (iii) P, T, Ma profiles across normal shock show inclined linear trends (i.e., no shock discontinuities) and improper oscillating numerical anomalies just upstream and downstream the front. Therefore, rigorous thermodynamic frameworks are needed for simulating SS with raw NG. As shown in Sec. 2.1, the truth is that CFD is insufficient for engineering and design of SS with raw NG. Recently, Shooshtari and Shahsavand (2017) investigated SS

with raw NG for better pressure recovery given the degree of water removal via condensation-nucleation theory and droplet growth. This work also explored a limited SS model as it presents a single-phase compressible flow model with PR-EOS, which is used only for calculating gas density and isothermal compressibility, and not for full phase-equilibrium and multiphase c; i.e., the phase-equilibrium on SS flow path and multiphase c property were not taken rigorously. Additionally, there are other limitations: (i) normal shock via ideal gas with constant C_P/C_V ; ratio; (ii) high-pressure water VLE via Raoult's Law; (iii) sound speed via ideal gas again with constant C_P/C_V ; and (iv) the framework can handle only a single condensable species and was tested only with binary feeds such as CH_V/H_2O – always under constant heat capacity and vaporization enthalpy.

Therefore, excluding (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al., 2017; Teixeira et al., 2018), there are no works systematically taking into account rigorous multicomponent multiphase-equilibrium in SS flow path for processing raw NG feeds. Moreover, there are no works addressing high-capacity supercritical fluid processing using SS for CO2 capture fully respecting the CO2 freeze-out boundaries. The present work fills these literature gaps. It analyzes high-capacity CO2 rich NG processing employing only SS units rigorously modeled with multiphase supersonic flow path and multiphase c rendered by HYSYS 8.8 with SS-UOE/PEC-UOE and observing CO2 freeze-out limits. Processes have SS and membrane-permeation units solved with SS-UOE, PEC-UOE and MP-UOE (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al., 2017). Due to space limitations, models for SS, MP, LTX and multiphase c are not discussed here and can be found in (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al., 2017), but SS-UOE is validated with literature data (Yang et al., 2014) in Appendix A. Additionally, to demonstrate the capabilities of our methods, SS was double-simulated with both PR-EOS and CPA-EOS, the latter in Appendix C. Moreover, SS flow paths were traced on thermodynamic diagrams – $P \times T$, $T \times \bar{S}$ – with bubble and dew loci displaying transitions and 2nd Law compliance. Finally, the high-capacity gas-hub is suited for oil production with high GOR processing CO2 ultra-rich NG in remote offshore fields accounting for CO2 sequestration goals. Such conjunction of subjects, methods and results never appeared before in the literature.

2. Methods

Energy and economic performances of a large-scale gas-oil floatinghub were analyzed assuming SS gas processing whenever possible. The hub extracts = $37^{\circ}API$ oil (= $1.2^{\circ}10^{5}$ bbl/d) and processes = 50MMsm²/d of = 68%mol CO₂ raw NG. Such gas-hub is centrally positioned on a remote oil-gas offshore field receiving high-pressure raw NG with ultra-high CO2 content from nearby floating rigs that are deprived of gas processing facilities. So the gas-hub is the only ship with high topside investment (heavy compressors) for processing such impressive flow rate of CO2 ultra-rich raw NG and exporting high-pressure EOR-Fluid for injection in several wells throughout the field. The gas-hub also has its own oil-gas-water production which is mixed with the gas flow from other ships. This scheme is devised to lower costs of satellite riss, which did not install heavy compressors and only have oil/water processing facilities, besides an oil-water-gas separator and small-scale fuel-gas plant for power generation. Such scenario is plausible for remote offshore fields producing oil with high gas-oil ratio and ultra-high %CO2, but without tiebacks to the coast.

Process begins with oil-gas-water separation centralized in the highpressure (120 bar) separator (HPS). HPS-Gas processing comprises: (i) expansion to processing pressure; (ii) 1st SS unit for WDPA + HCDPA producing Dry-Gas and water-C3 + condensate; (iii) slippage of = 4% Dry-Gas to CO₂ removal producing = 20%mol CO₂ Fuel-Gas; and (iv) compression of Dry-Gas enriched with captured CO₂ for EOR. WDPA + HCDPA are done via 1st SS unit, obligating HPS-Gas expansion as SS has issues with = 68%mol CO₂ above 85 bar due to high compressibility and density that damp c (de Medeiros et al., 2017), entailing flow not rapid enough for cooling.

Process alternatives address three structural decisions: (i) recycle (RC option) or no recycle (NR option) of water-C3+ condensate from 1st SS unit to HPS; (ii) expansion upstream 1st SS unit via Joule-Thomson-Expansion (JT option) or via Turbo-Expander (TX option); and (iii) CO₂ removal for Fuel-Gas production via 2nd SS unit (SS option) or via Membrane-Permention (MP option). In TX option, HPS-Gas is pre-heated to $T=350^{\circ}\mathrm{C}$ to generate power. Out of eight combinations, only four are relevant (RC + JT + SS] (Base-Case), [RC + TX + SS], [NR + JT + SS] and [RC + JT + MP].

2.1. Modeling of supersonic separator with raw NG

SS for raw NG conditioning is modeled in the literature via two trends: CFD and thermodynamic approaches. From the outset both are incomplete. CFD cannot handle thermodynamic issues such as multicomponent phase-change, multiphase sound speed (c) and raw NG phase-behavior. Conversely, thermodynamic approaches rely on equilibrium to access thermodynamic states, an idealistic assumption vis-àvis difficulties of attaining true equilibrium on SS flow with milliseconds of lapse. Nevertheless, thermodynamic approaches are more significant as they aim at operational limits obeying the 2nd Law of Thermodynamics besides mass, momentum and energy conservation: Several chemical engineering operations are also modeled in the thermodynamic limit despite its distance to real operation - e.g., stageddistillation and staged-absorption - and designed with empirical tolerances over equilibrium-based solutions. In this work SS is simulated via a rigorous multiphase thermodynamic approach in HYSYS 8.8 with SS-UOE and PEC-UOE, the former a complete SS model for multiphase compressible flow, multiphase c, condensate separation and normal shock transition (Arinelli et al., 2017); while the latter rigorously calculates the phase-equilibrium c (de Medeiros et al., 2017), Thermodynamic SS modeling is more significant for conceptual design of raw NG conditioning than current CFD counterparts.

Several points can be raised against indiscriminate use of CFD in SS with raw NG. It is not hard to identify such shortcomings, which recurrently distort CFD results for SS with raw NG. The most visible of them emerges from ignoring raw NG phase-behavior: CFD generates very super-cooled pre-shock gas solutions which are unfeasible vis-à-vis the 2nd Law for adiabatic transitions with phase-equilibrium allowed; i.e., entropy is destroyed adiabatically on CFD expansion path. For brevity, consider only the recent work Yang et al. (2014) which CFD modeled SS for following raw NG (%mol): $500000 \text{ Nm}^3/\text{d}$, P = 100 bar, T = 26.85°C. $C_9H_A = 3.63\%$ $CH_4 = 91.36\%$ $C_0H_0 = 1.44\%$ $C_4H_{10} = 0.26\%$, $nC_4H_{10} = 0.46\%$, $iC_5H_{12} = 0.17\%$, $nC_5H_{12} = 0.16\%$, $CO_2 = 0.45\%$, $N_2 = 2.04\%$, $H_2O = 0.03\%$. For this feed - holding water-C3+ condensable - authors prescribed a SS with inlet, throat and outlet diameters of 100 mm, 17.4 mm and 60 mm, respectively; and converging, diverging and diffuser lengths of 186.6 mm, 202.4 mm and 300.3 mm, respectively. SS was simulated for different area-expansion ratios ($r_c = A^{Doogleg}/A^{Throat}$) with normal shock always at Laval end (x = 389 mm). Table 1 shows their pre-shock states versus r_{z} , with entropy changes relative to SS feed via PR-EOS under thermodynamic equilibrium. Table 1 proves that Yang et al. (2014) pre-shock states are forbidden by the 2nd Law, as fluid is unrealistically too cold for entropy conservation; i.e. entropy is destroyed adiabatically violating the 2nd Law. Thus CFD generates optimistic cooling and cannot address multiphase split; hence, subsequent results (pressure recovery ratios) are inaccurate for SS with raw NG. Appendix Appsec1 discusses SS profiles and validates our SS framework against literature data.

2.2. Process and simulation assumptions

Table 2 lists assumptions for NG processing with high CO2 content.

Table 1
2nd Law test of SS results of Yang et al. (2014) for several expansion ratios (r_c) with respective equilibrium entropy changes relative to raw NG feed.

Condition	T (K)	P (bar)	S" (J/mol.K)	ast (J/mol.K)	Vapor Fraction	Hydrocarbon Liquid Fraction ⁶	Pree Water Fraction®
Feed	300	100	143.123	0	1	0	0
rc = 1.118	239.574	42.968	142,408	-0.7145	0.99178	0.00793	0.00029
rc = 1.513	213,191	27.817	141.253	-1.8697	0.96899	0.03071	0.00030
rc = 2.133	191,489	19.014	139.583	-3.5396	0.94394	0.05576	0.00030

^a Equilibrium entropy calculated by HYSYS with PR-EOS.

Table 2
Process simulation assumptions: offshore processing of NG with high %CO

Code	Topic or Unit	Description
(F1)	Simulation	HYSYS 8.8 with MP-UCE for membrane permeation, SS-UOE for 1st and 2nd SS units, and PEC-UCE for phase- equilibrium c.
(F2)	Thermodynamic model	PR-EOS; 1st SS unit was also solved with CPA-EOS (Appendix C).
(F3)	Thermal approach	AT*oprosch = 10°C (exception (F6)).
(F4)	Thermal utility loops for heating/cooling under heat	CW: Cooling-Water, P = 4 bar, Te[35°C,45°C];
	meavery with specific T ranges	WW: Warm-Water, P = 4 har, Te[35°C,80°C];
	45505 00% 000 TO \$455 St. 10 CO \$555 H	HW: Hot-Water, P = 4bar, Te[35°C,110°C);
		PHW: Pressurized Hot Water, P = 22 bar, Tu[110°C,210°C];
		TF: Thermal Fluid, P = 4 bar, Tc[220°C,380°C].
(P5)	Heat source	WHRUs fed with exhausts from electric turboshafts and gas-turbines drivers, producing PHW (210°C) or TF
		(380°C), assuming 75 MW-heat per 100 MW-power (Teixelm et al., 2016).
(F6)	CO ₂ refrigeration-cycle for SS CO ₂ removal	Januarian = "Side Accusions = 0.00" VLathoung = 240"
(177)	FOR-Pluid	P = 450 har
(F8)	1st SS unit WDPA + HCDPA	12 SS's, LTX for water-C3 + condensate, $\eta^{\text{EXP}}_{N_i} = \eta^{\text{CMP}}_{N_i} = 100N_i$, $D_i = 100$ mm, $D_{ij} = 80$ mm, $\alpha = 12.67^\circ$,
Section 1	1, 30, 404, 1104, 1, 1104, 11	B = 2.66°, P ⁱⁿ = 80.5 bar, T ⁱⁿ = 45°C, Ma ^{shoch} = 1.52.
(P9)	2nd SS unit	Single SS, no LTX, $q^{1870}\% = q^{CMO}\% = 100\%$, $D_1 = 120 \text{ mm}$, $D_0 = 90 \text{ mm}$, $\alpha = 15^{\circ}$, $\beta = 2.5^{\circ}$, $P^{in} = 84 \text{ bar}$, $T^{in} = 100 \text{ mm}$, $D_0 = 90 \text{ mm}$, $\alpha = 15^{\circ}$, $\beta = 2.5^{\circ}$, $P^{in} = 84 \text{ bar}$, $T^{in} = 100 \text{ mm}$, $D_0 = $
AL	CO. removal	-22°C. Ma ^{Shirth} = 1.59.
(F10)	Membrane-Permention CD ₂ removal	Counter-current spiral-wound single-stage, P ^{food} = 43 bar, T ^{food} = 62°C, P ^{foreacto} = 8 bar, P ^{flotoman} = 42 bar,
40.101	Statistics of the state of the	partial-pressure limit PP _{rep} [0,30bar].
(F11)	Oil-gas-water process feed	F = 156250 kmol/h, P = 120 her, T = 16°C;
Marie	rangas manti process accu	%mol: H ₂ O = 40.7%, CO ₂ = 39.7%, N ₃ = 0.154%, CH ₄ = 14.6%, C ₂ H ₆ = 1.36%, C ₄ H ₆ = 0.747%,
		$iC_aH_{10} = 0.130\%$, $C_aH_{10} = 0.291\%$, $iC_aH_{10} = 0.094\%$, $C_aH_{10} = 0.142\%$, $C_aH_{10} = 0.148\%$, $C_aH_{10} = 0.208\%$.
		$C_0H_{10} = 0.231\%$, $C_0H_{21} = 0.184\%$, $C_{11}H_{22} = 0.148\%$, $C_{11}H_{24} = 0.125\%$, $C_{12}H_{25} = 0.107\%$, $C_{13}H_{26} = 0.113\%$,
		$C_{14}H_{24} = 0.101\%$, $C_{15}H_{24} = 0.077\%$, $C_{14}H_{24} = 0.053\%$, $C_{17}H_{24} = 0.047\%$, $C_{18}H_{24} = 0.047\%$, $C_{14}H_{24} = 0.042\%$
		C20+ = 0.433% (hypothetical, 409 kg/kmol, 905 kg/m ³ @25°C).
(F12)	Compressors and TX adiabatic efficiency	t = 75%
(F13)	Intercoolers using CW/WW/HW	$\eta = 75\%$ $T^{Cortex Core} = 45\%$ C, $\Delta P^{Cor} = 0.5bar$, $T^{bales CW} = T^{bales WW} = T^{bales HW} = 35\%$ C.
(F14)	Electric-Driver (ED)	Power ¹³ e[0,13 MW].
(F15)	Gas Turbine Driver(GT)	Power ⁻¹ ∈[13 MW, 28 MW].

2.3. Energy inputs, thermal utilities, heat sinks

Energy enters processes through compressor/pump shaft-power and heat recovered in WHRUs at 75 MW-heat per 100 MW-power (Teixelra et al., 2016). WHRU exhausts at $T=600^{\circ}\text{C}$ heat up two hot utilities PHW (P=22 bar, $Te[110^{\circ}C,210^{\circ}C]$) and TF (P=4 bar, $Te[220^{\circ}C,380^{\circ}C]$). All processes use PHW; while TF is only used in process [RC + TX + SS] to superheat HPS-Gas to $T=350^{\circ}\text{C}$. Energy leaves processes in product streams and as sink heat-effects: (i) ATM-Sink: exhaust to atmosphere; (ii) SW-Sink: plate-exchanger cooled by seawater (SW) at $T=25^{\circ}\text{C}$, returning to sea at $T=35^{\circ}\text{C}$. To reduce heat intake, three water loops – CW, WW, HW – recover heat when they cool streams down to $T=45^{\circ}\text{C}$, becoming hot utilities at different $T=45^{\circ}\text{C}$, $T^{\circ}\text{W}=[35^{\circ}\text{C},45^{\circ}\text{C}]$, $T^{\circ}\text{W}=[35^{\circ}\text{C},610^{\circ}\text{C}]$). CW, WW and HW discharge heat to SW-Sink becoming 35°C cold utilities.

2.4. CO2 refrigeration-cycle

The 2nd SS unit for CO_2 removal (Sec. 3.5) uses a CO_2 refrigerationcycle for partial CO_2 condensation at $T = -20^{\circ}C$ from $\simeq 68\%$ mol CO_2 Dry-Gas reducing $\%CO_2$ of SS feed to $\simeq 45\%$ mol. It boils liquid CO_2 at $T=-25^{\circ}\text{C}$ and condenses CO_2 vapor at $T=0^{\circ}\text{C}$ in a coil on LTX cooled by water-C3+ condensate ($T=-17^{\circ}\text{C}$) from 1st SS unit.

2.5. Process evaluation

Process net present value (NPV,USD) follows (Turion et al., 2009) with Fixed Capital Investment (FCI,USD) from equipment sizes. Revenues (REV,USD/y) comprise: Fuel-Gas for power production; incremental oil above lowest oil production at 45 USD/bb; and EOR-Fluid. EOR yield of pure CO₂ for Texas-US mature fields is 0.6-2.6 bbl/t^{CO2} (McCoy, 2008). Here, oil field is young and EOR-Fluid (= 719/molCO₂) has higher yield. Thus, 1 bbl/t^{CO2} is conservatively chosen giving EOR-Fluid at 45 USD/t. Investment and costs of membrane units were estimated with data from Merkel et al. (2012). Appendix B details formulas and assumptions.

3. Sub-flowsheet description

Oil-gas processing has five sections: (i) Oil-Gas-Water Separation; (ii) Gas Expansion; (iii) Gas Dehydration; (iv) Fuel-Gas Preparation; and (v) EOR Compression-Pumping. 2nd and 4th sections have one variant

^{*} Entropy changes relative to feed.

⁶ Vapor mol fractions assuming phase-equilibrium allowed at given condition.

L.d.O. Artnelli, et al.

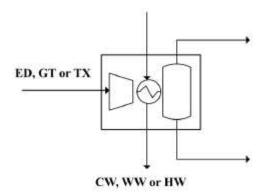


Fig. 2. Compressor-block: compressor, driver, intercooler, hot utility and vessel.

each giving seven sub-flowsheets: Plants A to G.

Two conventions are adopted: (i) thermal utilities CW/WW/HW/ PHW/TF are identified only at the hotter state in exchangers – cooling utilities at outlets, heating utilities at inlets; (ii) compressor-block (Fig. 2) unites compressor-stage, intercooler, knock-out vessel and driver – ED=[0,13 MW], GT=[13 MW,28 MW] or turbo-expander (TX) – and indicates the created hot utility (CW/WW/HW) depending on gas temperature.

3.1. Plant A - oil-gas-water separation

Plant A (Fig. 3) splits oil-gas-water with three separators: High-Pressure Separator (HPS) (P=120) bar, $T=30^{\circ}C$) splitting oil/gas/water; Medium-Pressure Separator (MPS) (P=20) bar, $T=90^{\circ}C$) and Low-Pressure Separator (LPS) (P=1.8) bar, $T=90^{\circ}C$) both splitting oil/gas. The multiphase feed (P=120.5) bar, $T=16^{\circ}C$) is heated to

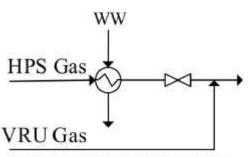


Fig. 4. Plant B: HPS-gas JT-Expansion (vru=vapor-recovery-unit).

 $T=30^{\circ}\mathrm{C}$ to avoid hydrates and feeds the HPS, where water is collected HPS-Gas is dispatched to gas processing and HPS-Oil goes to heating to $T=90^{\circ}\mathrm{C}$ and expansion to P=20 bar, producing MPS-Gas. MPS-Oi expands to P=1.8 bar producing LPS-Gas. LPS-Gas and MPS-Gas are compressed to P=80 bar in the vapor recompression unit (VRU) with four stages and follow to gas processing. Stabilized oil is cooled down with HPS-Oil.

3.2. Plant B - HPS-Gas Joule-Thomson expansion

HPS-Gas is expanded to 80 bar for SS operation. Fig. 4 shows its JT Expansion after pre-heating ($T=65.5^{\circ}$ C) to avoid hydrates. Expanded HPS-Gas is united with VRU-Gas.

3.3. Plant C - HPS-Gas expansion via turbo-expander (TX)

HPS-Gas expansion to P=80 bar is also done via Plant C (Fig. 5), a power-producing alternative to Plant B. As TX power is nearly proportional to inlet absolute temperature, HPS-Gas is pre-heated to $T=350^{\circ}\text{C}$ via serial heating by HW, PHW and TF, while the still hot (1

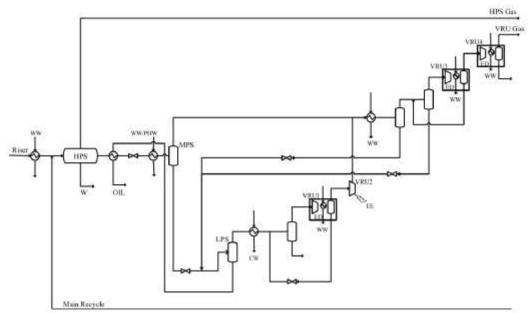


Fig. 3. Plant A: Oil-Gas-Water separation (EE = electric-energy).

L.d.O. Armelli, et al.

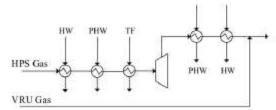


Fig. 5. Plant C: HPS-Gas expansion in turbo-expander (TX).

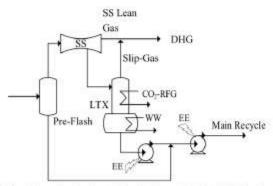


Fig. 6. Plant D: 1st SS unit for WDPA + HCDPA (DHG=Dry-Gas; EE=Electricity).

 $\sim 323^{\circ}{\rm C})$ expanded HPS-Gas is cooled down to $T=45^{\circ}{\rm C}$ by cold utilities ($T=35^{\circ}{\rm C})$ producing hot utilities PHW and HW,

3.4. Plant D - 1st SS unit for WDPA + HCDPA

Fig. 6 sketches Plant D for WDPA + HCDPA of raw NG from Plants B/C. The 1st SS unit prescribes a LTX to collect water-C3+ condensate from SS's. LTX is heated to keep bottoms warm ($= 20^{\circ}C$) avoiding hydrates, releasing a top Slip-Gas after direct contact with cold water-C3+ condensate. The 1st SS unit is fed with gas (P = 80 bar, $T = 45^{\circ}C$)

from Plants B/C after a pre-flash. The 1st SS unit has 12 SS's to treat its huge gas feed, promoting WDPA (from - 2700 ppm to - 100 ppm water) and HCDPA (-17°C@54bar). SS's operate with a not too high Ma at pre-shock (MaSbock = 1.52), but there is a high water-C3 + condensed fraction of = 9,3%mol. This lowers Ma after condensate ejection leading to normal shock at lower supersonic Ma ($Ma_{BS} = 1.31$) and, consequently, to a final Lean-Gas at $P^{Discharge} \simeq 54$ bar with pressure recovery of 66.76% (Sec. 5), Lean-Gas from SS's (P = 54 bar, T = 38°C) incorporates the Slip-Gas from LTX creating the Dry-Gas (DHG) which feeds the DHG-Header. In alternatives with Plant E (Fig. 7), a CO2 refrigeration-cycle is installed to absorb heat at $T = -25^{\circ}C$ cooling down Dry-Gas ($\approx 68\%$ mol CO_2) to $T = -20^{\circ}C$, partially condensing CO_2 such that the SS feed in Plant E has = 45%mol CO2. This refrigeration-cycle has a high coefficient of performance (≈ 8) as it rejects heat at only $T = 0^{\circ}C$. Therefore the LTX heat demand (Fig. 6) offers an opportune cold sink to the refrigeration-cycle condenser on LTX top. This sink is the cold water-C3+ condensate from SS ($T = -17^{\circ}C$). The pre-flash and LTX liquids are recycled to Plant A in alternatives with RC option, while in the only alternative without recycle, LTX liquids pass through a Liquid/Liquid Separator (LLS), to split water, and the humid C3+ liquid is sent with pre-flash liquid to EOR pump in Plant G.

3.5. Plant E - 2nd SS unit for CO2 removal and fuel-gas production

About = 4% of Dry-Gas (= 68%mol CO2) from Plant D is slipped to produce Fuel-Gas (= 20%mol CO2) for shaft-power in electric turboshafts and GT drivers. As proved in Arinelli et al. (2017), it is possible to abate % CO_2 to $\simeq 20$ %mol via SS, provided SS feed has $P \simeq 84$ bar, T -22°C and less than = 45%mol CO₂. Plant E, 2nd SS unit, in Fig. 7 is conceived for such SS CO2 removal using Arinelli et al. (2017) scheme. Firstly, the slipped Dry-Gas (P = 54 bar, $T = 38^{\circ}C$) is cooled down to -20°C via cold recovery exchangers and CO2 refrigeration-cycle absorbing heat at T = -25°C. At P = 50 bar and T = -20°C, CO₂ condenses from Dry-Gas reducing $\%CO_2$ from $\simeq 68\%$ mol to $\simeq 45\%$ mol. The collected CO_2 -rich liquid is expanded to P = 10 bar - above the triplepoint pressure (5.2 bar) to avoid dry-ice - creating a two-phase cold stream ($T = -40^{\circ}C$) to pre-cool slipped Dry-Gas reducing refrigeration load. After heated at P = 10 bar, this CO_2 -rich stream becomes vapor (GFLS), being compressed (P = 54 bar) and returning to DHG-Header. The pre-decarbonated slipped Dry-Gas ($\approx 45\%$ mol CO₂, P ≈ 50 bar) is compressed, pre-cooled with CW and cooled with SS outlet-gas (P =36 bar, T = -28°C) and CO2-rich SS condensate (P = 36 bar, T =

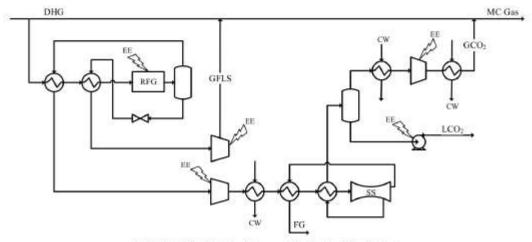


Fig. 7. Plant E: 2nd SS unit for CO₂ removal (FG=Fuel-Gas; DHG=Dry-Gas).

L.d.O. Artnelli, et al.

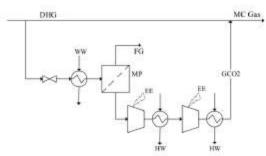


Fig. 8. Plant F: Membrane-Permeation CO₂ removal (FG=Fuel-Gas; DHG=Dry-Gas).

61°C), becoming ready as SS feed (P=84 bar, T=-22°C) to lose more CO₂ exiting as Fuel-Gas (=20%mol CO₂). The 2nd SS unit operates with a limited pre-shock Ma ($Ma^{Shotk}=1.6$) to avoid crossing the SVLE CO₂ freeze-out border inside the feed VLE envelope, which would create dry-ice (Arinelli et al., 2017). This explains why the 2nd SS unit can only reduce $\%CO_2$ to =20%mol. Moreover, a high condensed fraction (=37.1%mol) is ejected as cold liquid (T=61°C) with =85%mol CO₂, lowering Ma after ejection to a subsonic value ($Ma_{RS}=0.9651$), implying absence of normal shock in 2nd SS unit and hampering gas recompression. Consequently, 2nd SS unit discharges gas at $P^{Shockmys}=36.58$ bar (T=-28°C) with pressure-recovery of 43.55%. After cooling the SS feed, the SS condensate (85% mol CO₂) is two-phase. It is flashed (P=36.1 bar) separating liquid (LCO2) directed to EOR-pump, and gas (GCO2) compressed and returned to DHG-Header (P=54 bar, T=38°C), creating MC-Gas to the Main Compressor (Plant G).

3.6. Plant F - membrane-permeation CO2 removal for fuel-gas production

Membrane-Permeation CO_2 capture (Fig. B) is classical in offshore rigs (Aradjo et al., 2017). It is alternative to Plant E and is fed with = 4% of Dry-Gas (= 68%mol CO_2 , P = 54 bar, T = 38°C). Dry-Gas expands to P = 44.5 bar (PP_{COS} =[0,30bar]) and is heated (T = 62°C) to feed Membrane-Permeation. The retentate is Fuel-Gas (= 20%mol CO_2) and the permeate is CO_2 -rich gas (P = 8 bar), which is double-compressed returning to DHG-Header (P = 54 bar, T = 38°C), creating MC-Gas to Main-Compressor (Plant G).

3.7. Plant G - Main-Compressor and EOR-Pump

The critical unit of Plant G (Fig. 9) is the Main-Compressor, fed by

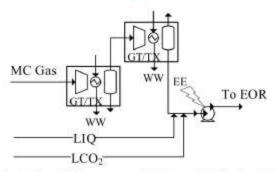


Fig. 9. Plant G: Main-compressor and EOR-Pump (EE=Electricity; MC-Gas=Main-compressor-gas).

MC-Gas (Dry-Gas and CO $_2$ -rich gas from Plants E/F). Main-Compressor has four shafts (one shaft shown in Fig. 9) spinning two centrifugal stages each, accompanied by a 5th spare shaft with two wheels. It compresses = 43 MMsm 3 /d from P = 54 bar to P = 240 bar. As each shaft-power exceeds electric-driver capacity (ED= $[0,13 \, \mathrm{MWJ})$, all shafts adopt gas-turbine drivers (GT= $[13 \, \mathrm{MW}, 28 \, \mathrm{MWJ})$. In alternatives with Plant C, TX drives one of the four shafts, but as TX exceeds the requirements of two wheels, an electric generator is also on TX shaft to absorb the excess. TX has no spare driver; if it collapses, TX shaft is replaced by the 5th spare GT-driven shaft and Plant C is replaced by the simpler Plant B with JT-Expansion. At $T = 45^{\circ}\mathrm{C}$ Main-Compressor effluent is a liquid exiting the last knock-out vessel. It is mixed with CO $_2$ -rich liquids (LCO2/LIQ) and compressed by electric-driven EOR-Pump to P = 450 bar without after-cooling.

4. Gas-hub processing alternatives

Four alternatives were assembled in Fig. 10 where blocks A, B, C, D, E, F and G correspond to Plants A to G discussed in Sec. 3. The four alternatives were created choosing: (i) Plant B (JT-Expansion) or Plant C (TX) for expanding HPS-Gas; (ii) Plant E (SS) or Plant F (Membrane-Permeation) for CO₂ capture producing Fue-Gas; and (iii) recycling (RC) or not recycling (NR) SS condensate from Plant D to Plant A. The Base-Case selects Plants A, B, D, E, G, with recycle. It is denominated [RC + JT + SS] (Fig. 10a) with thermal utilities CW/WW/HW/PHW produced or allocated, where applicable.

The 1st variant replaces Plant B by Plant C (TX) converting heat into power. It is denominated [RC + TX + SS] (Fig. 10b). The gain is less power consumption, despite greater complexity. Economic analysis unveils overall gain/loss.

The 2nd variant dismisses the water-C3+ condensate recycle from Plant D to A, pumping this liquid, after water separation, to EOR, It is denominated [NR + JT + SS] (Fig. 10c). Water is segregated in separator LLS, so that only C3+ (LIQ) goes to EOR. Eliminating recycle is positive to Plants A, B and D by lowering process load, reducing equipment and power consumption. However, not recycling condensate is negative to oil production, the economically interesting factor. Economic analysis unveils whether reducing investment and costs of Plants A, B and D compensates lower revenues.

The 3rd variant replaces SS CO₂ removal (Plant E) by Membrane-Permeation CO₂ removal (Plant F). It is denominated [RC + JT + MP] (Fig. 10d). Plant F is simpler than Plant E, however, the low-pressure CO₂-rich permeate requires compressors, while the CO₂-rich effluents from Plant E are at high-pressure and partially liquefied. Again, economic analysis reveals the best long-term option.

5. Results

Base-Case [RC + JT + SS] and three alternatives [RC + TX + SS], [NR + JT + SS], [RC + JT + MP] - were simulated with the respective HYSYS flowsheets in Figs. S1, S2, S3 and S4 (Supplementary Materials). Detailed numerical and graphical results -Table 3 of process streams, Table 4 of SS designs and results, Fig. 11 of SS profiles of 1st SS unit (HCDPA + WDPA), Fig. 12 of SS profiles of 2nd SS unit (CO2 removal) and Fig. 13 with SS paths of 1st SS and 2nd SS units on plane $T \times S$ - are presented only for the Base-Case [RC + JT + SS]. Table 3 analogues for alternatives are found in Supplement S5 - Table S5.1 ([RC + TX + SS]), Table S5.2 ([NR + JT + SS]) and Table S5.3 ([RC + JT + MP]). Table 4 analogues for alternatives are found in Supplement S6 - Table S6.1 ([RC + TX + SS]), Table S6.2 ([NR + JT + SS]), and Table S6.3 ([RC + JT + MP]). Fig. 11 analogues for alternatives are found in Supplement S7 - Fig. S7.1 ([RC + TX + SS]), Fig. S7.2 ([NR + JT + SS]) and Fig. S7.3 ([RC + JT + MP]). At last, Fig. 12 analogues for alternatives are found in Supplement \$8 - Fig. \$8.1 ([RC + TX + SS]) and Fig. S8.2 ([NR + JT + SS]) only, as

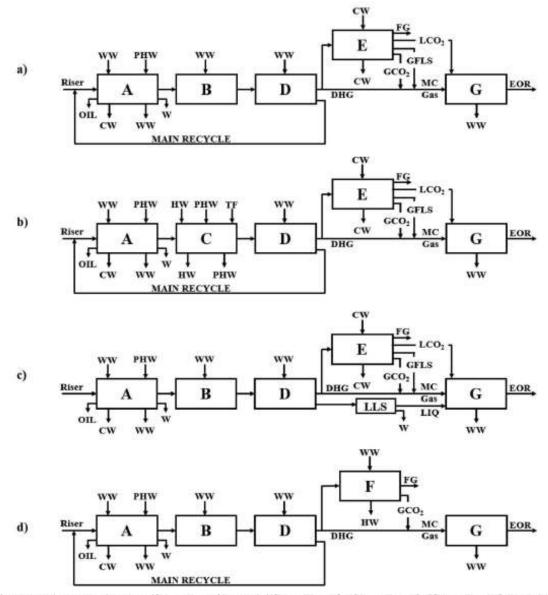


Fig. 10. Gas-Hub processing alternatives: a)[RC + JT + SS](Base-Case), b)[RC + TX + SS], c)[NR + JT + SS], d)[RC + JT + MP] (FG=Fuel-Gas; DHG=Dehydrated-Gas; CW=Cooling-Water; WW=Warm-Water; HW=Hot-Water; PHW=Pressurized-Hot-Water; TF=Thermal-Fluid; MC-Gas=Main-Compressor-Gas).

[RC + JT + MP] does not have 2nd SS unit. Supplements S5, S6, S7 and S8 are in the Supplementary Materials. Their objects are analogues of the ones analyzed in Sec. 5.1 and are not commented. However, there is an exception in Figs. S8.2a and S8.2d, whose vapor-fraction profiles in 2nd SS unit of [NR + JT + SS] start with 100% at SS inlet, radically distinct from analogous Fig. 12a and d, S8.1a and S8.1d of [RC + JT + SS] and [RC + TX + SS]. This occurs because SS flow paths of Fig. 12 and S8.1 start in the critical neighborhood on the bubble curve (0% vapor), while in Fig. S8.2 it starts also in the critical neighborhood, but on the dew curve (100% vapor). These SS inlet states

are proximate and thermodynamically similar, though with nominally distinct vapor-fractions.

5.1. Base-Case [RC + JT + SS]

Base-Case has a 1st SS unit for HCDPA + WDPA producing Dry-Gas. It is followed by a 2nd SS unit for removing CO₂ from Dry-Gas producing Fuel-Gas. [RC + JT + SS] produces ≈ 123000 bbl/d of 37.91°API oil from the riser feed, both in Table 3. Several other streams are shown: EOR-Fluid and Fuel-Gas − whose flow rate matches power demand −

Table 3 Gas-hub streams for CO_2 ultra-rich NG: Base-Case [RC + JT + SS].

System	HPS				00	VRU	SS WDPA	+ HCDP	M.		95 OO ₂ Re	noval			Main Compr	essor	EOR
Stream	Riser	Main Rocycle	HPS Water	HPS Gas	Final Oil	VRU Gas	Food	Gas SS	L + WSS	L + W LTX	Feed	FG	G002	1002	DHG	MC Gas	Final Fluid
T(°C)	30.0	36.4	32.5	32.5	42.5	45.0	46.3	37.7	-17.0	20.0	-22.0	35.0	46.0	16.3	37.7	35.0	80.2
P(bar)	120.0	120.0	120.0	120.0	1.30	80.50	80.50	53.74	53.74	53.74	84.00	36.08	53.74	240.0	53.74	53.74	450.0
MMsm ³ /d	90.15	8.31	36.76	52.24	2.00	7.44	56.68	51.39	5.29	5.29	2.07	1.30	0.63	0.14	42.71	49.96	50.09
%Vapor	53.20	0.00	0.00	100	0.00	100	100	100	0.00	0.00	23.31	100	100	0.00	100	100	0.00
WCO ₂	39.72	54.39	0.13	67.31	0.64	68.51	68.52	69.57	58.39	58.39	45.34	21.85	83.50	92,90	69.57	70.74	70.80
WCH.	14.59	6.91	0.00	23.55	0.05	19.12	23.70	25.60	5.20	5.20	51.02	74.73	12.59	2.62	25.60	24.38	24.32
%C₃H₀	1.36	2.76	0.00	2.34	0.09	3.15	2.43	2.39	2.85	2.85	2.18	2.06	2.52	1.74	2.39	2.40	2.40
%C ₀ H ₀	0.75	4.81	0.00	1.62	0.46	2.89	1.69	1.29	5,55	5.55	0.59	0.25	1.04	1.67	1.29	1.32	1.32
%i-C ₄ H ₁₀	0.13	1.97	0.00	0.41	0.37	0.80	0.41	0.21	2.32	2.32	0.06	0.01	0.10	0.29	0.21	0.22	0.22
%C₀H₀n	0.29	6.04	0.00	1.08	1.64	2.25	1.06	0.44	7.07	7.07	0.09	0.01	0.14	0.57	0.44	0.46	0.46
Ni-CaHan	0.09	3.25	0.00	0.47	1.88	0.91	0.42	0.09	3.60	3.60	0.01	0.00	0.01	0.00	0.09	0.09	0.09
%C ₂ H ₁₂	0.14	5.09	0.00	0.72	3.71	1.32	0.60	0.10	5.47	5.47	0.01	0.00	0.01	0.08	0.10	0.10	0.10
%CaHra	0.15	3.67	0.00	0.53	5.80	0.51	0.32	0.02	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02
%CoHia	0.21	2.41	0.00	0.37	8.81	0.09	0.16	0.00	1.65	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%CaHin	0.23	2.12	0.00	0.33	10.10	0.02	0.10	0.00	1.03	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C _p H ₂₀	0.18	1.38	0.00	0.22	8.18	0.00	0.04	0.00	0.44	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MC _{to} H ₂₂	0.16	0.97	0.00	0.15	7.35	0.00	0.02	0.00	0.20	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C11H24	0.11	0.65	0.00	0.10	4.90	0.00	0.01	0.00	0.08	80.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC ₁₂ H ₂₀	0.13	0.53	0.00	0.08	5.93	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NC ₁₃ H ₂₆	0.09	0.35	0.00	0.06	3.96	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0:00
WC14Han	0.12	0.28	0.00	0.04	5.21	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C _{th} H ₂₂	0.07	0.17	0.00	0.03	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C _m H _{at}	0.05	0.11	0.00	0.02	2.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%C ₁₉ H _{ac}	0.07	0.09	0.00	0.01	3.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
YoCzaHas	0.04	0.05	0.00	0.01	1.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%CraHar	0.03	0.12	0.00	0.02	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NCm+	0.43	0.01	0.00	0.00	19.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
%N ₂	0.15	0.03	0.00	0.25	0.00	0.12	0.25	0.27	0.02	0.02	0.71	1.09	0.07	0.01	0.27	0.25	0.25
ppm H ₂ S	29.65	81.91	0.00	51.57	4.21	85.63	55.08	51.61	88.83	88.83	28.56	12.57	52,34	70.94	51.61	52.57	52.52
ppmH ₂ O		18396		2584	18.93	2972	2666	95.90	27651	27651	7.93	0.06	6.58	88.66	95.90	98.41	98.39
%H-0	40.70	1.84	99.87			0.297	0.267		2.765	2.765							

L + W = water-C3+; DHG = Dehydrated Gas; FG = Fuel-Gas; HPS = High-Pressure Separator; MC-Gas = Main-Compressor-Gas; VRU = Vapor-Recovery-Unit.

and the feed, gas and condensates of 1st and 2nd SS units.

The 1st SS unit produces Dry-Gas reducing water from saturation to 95.90 ppm and C3 + from 4.83%mol to 2.15%mol. The SS two-phase water-C3 + condensate goes to LTX. Since there is no Slip-Gas from LTX, the LTX bottoms have the same composition of SS water-C3 + cold condensate (Table 3). The 2nd SS unit removes CO₂ from Dry-Gas as a CO₂-rich condensate (= 85%mol CO₂) producing Fuel-Gas (= 22%mol CO₂) for power generation in turboshafts and gas-turbines. EOR-Fluid represents the union of Dry-Gas and CO₂-rich streams from 2nd SS unit,

with matched specifications ($\simeq 71\% mol~CO_2,~98.39~ppmH_2O$). Table 4 shows SS design and results obtained by SS-UOE for 1st and 2nd SS units. Raw NG demands a large 1st SS unit for WDPA/HCDPA with 12 SSs, while 2nd SS unit has only a single SS without LTX, as its feed is small slip-stream from Dry-Gas. Feed composition of 2nd SS unit differs from Dry-Gas, thanks to partial condensation of CO₂ in Plant E, reducing $\% CO_2$ from $\simeq 68\% mol$ to $\simeq 45\% mol$ in SS feed, allowing 2nd SS unit to produce $\simeq 22\% mol$ Fuel-Gas without CO₂ freeze-out.

Table 4
SS design parameters and results of 1st (WDPA HCDPA) and 2nd (CO₂ removal) SS units of Base-Case [RC JT SS].

Specified Items	WDPA HCDPA	CO ₂ Romoval	Calculated by SS-UGE	WDPA HCDPA	CO ₂ Remova
No.of SS	12	1	D _Y (m)	0.0662	0.03573
D(čm)	0.10	0.08	L _C (m)	0.0752	0.1573
D _O (m)	0.12	0.09	L _O (m)	0.1486	0.6219
u(°)	12.67	15	L(m)	0.2238	0.7792
P(°)	2.66	2.5	L ^{Shock} (m)	0.1596	0.2560
Ma ^{Noota}	1.52	1.6	L ^{00.0} (m)	0.0642	0.5232
n ^{ESEV} N	100	100	Pag(bar)	25.60	21.70
(307 ₀₎	100	100	Tgs(°C)	-16.78	-61.10
P (bar)	80.5	84.0	Mass	1.3114	0.9651" h
Lead (aC)	45	-22	prosturge(bar)	53.74	36.58
MMsn ² /d	56.7	2.07	Tonetange (oC)	37.73	-28.55
WC3 ^{bound}	4.83%	0.75%	%Condensate	9.33%	37.10%
ppmH ₂ O ^{ron)}	2666	7.93	HEXPSCO.	7.95%	69,69%
HCO ₂ ^{Newl}	68.52%	45.34%	%P Recovery	66,76%	43,55%
A 37 C (17/4)			1,177, 9,0000 10 (9)		

After condensate withdrawal.

No normal shock.



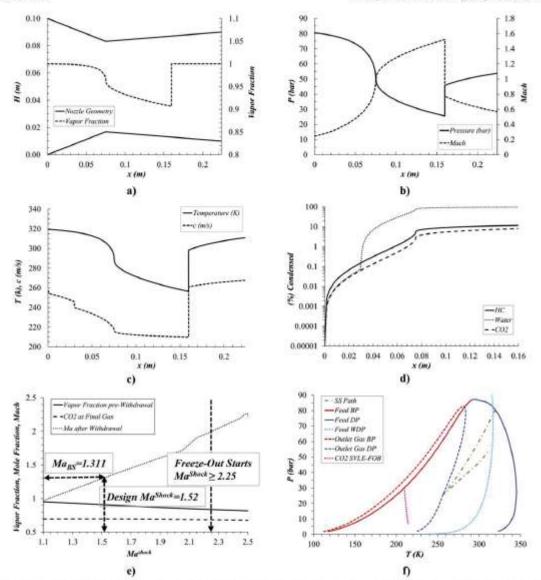


Fig. 11. 1st SS unit WDPA + HCDPA results for Base-Case [RC + JT + SS]; a) SS silhouette & vapor fraction vs x(m); b) P(bar), Ma vs x(m); c) T(K), c(m/s) vs x(m); d) hydrocarbons, CO₂ & H₂O %Condensed vs x(m); e) Ma₈₈ vs Ma^{5back} & CO₂ freeze-out; f) plane PxT: feed WDP locus, feed VLE envelope, feed SVLE freeze-out border, Dry-Gas (stenderer) VLE envelope and SS path.

5,1.1. 1st SS unit

The 1st SS unit of {RC + JT + SS} executes HCDPA + WDPA in 12 SS's with sizes in Table 4. SS's have throat diameter $D_T = 66.2$ mm at $L_C = 75.2$ mm, maximum $Ma = Ma^{Nock} = 1.52$ at $L^{Shock} = 159.6$ mm, Ma before-shock after condensate withdrawal $Ma_{RS} = 1.3114$ and normal shock at $L^{Shock} = 159.6$ mm, SS's recover 66.76% of pressure and condense 9.33%mol of feed as water-C3+ condensate at $T_{RS} = 16.78\%$ C, capturing 7.95% of CO_2 . Fig. 11 depicts SS operation showing recognizable SS signatures. SS signatures – Eqs. (A.2)/(A.3), Appendix Aappsec1 – are rigorous graphical "fingerprints" of SS profiles which

were proved (de Medeiros et al., 2017) for SS nozzles with $\frac{4a}{4i} \neq 0$ at the throat (e.g., Pig. 1), where A and x are flow-section area and SS axial position. Fig. 11a depicts SS axial profiles of nezzle walls and vapor-fraction. Fluid is 100% vapor at inlet and 90.67% vapor at pre-shock ($x = L^{Sheck} = 0.1596$ m), where $Ma = Ma^{Sheck} = 1.52$, water-C3+ condensate is removed at this point decreasing Ma under constant (T,P) to $Ma = Ma_{BS} = 1.3114$, when shock happens and vapor becomes superheated. Fig. 11b depicts P and Ma axial profiles with SS signatures $dP/dx = -\infty$, $dMa/dx = +\infty$ at throat $(Ma \rightarrow 1)$. Pre-shock

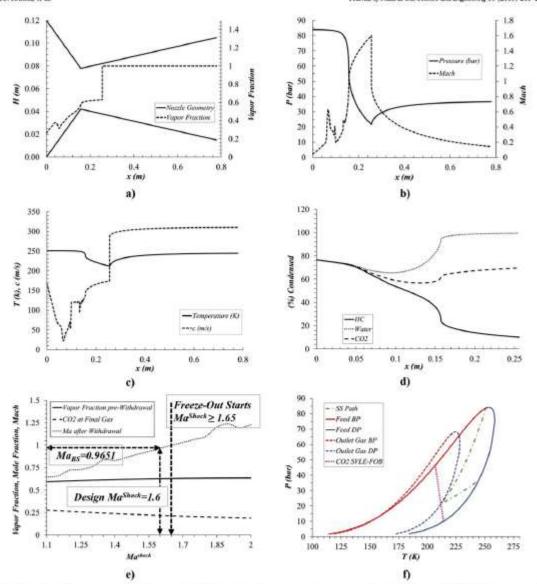


Fig. 12: 2nd SS unit CO₂ removal results for Base-Case [RC + JT + SS]: a) SS walls, vapor-fraction vs x(m); b) P(bar), Ma vs x(m); c) T(K), c(m/s) vs x(m); d) hydrocarbons, $CO_2 \otimes H_2O$ vs.Condensed vs x(m); e) Ma_{80} vs $Ma^{Shoch} \otimes CO_2$ freeze-out; f) plane PxT: feed VLE envelope, feed SVLE freeze-out border, Fuel-Gas (slenderer) VLE envelope and SS path.

 $(Ma = Ma^{Shock} = 1.52)$ minimal pressure is $P = P_{BS} = 25.6$ bar and $P^{Discharge} = 53.74$ bar. water-C3+ removal does not affect (T,P), but decreases Ma from $Ma^{Shock} = 1.52$ to $Ma_{BS} = 1.3114$, which subsequently vertically falls at normal shock to $Ma_{AS} = 0.8$.

Fig. 11c depicts T and c axial profiles also with SS signatures $dT/dx = -\infty$, $dc/dx = -\infty$ at throat $(Ma \rightarrow T)$. Pre-shock $(Ma = Ma^{Shock} = 1.52)$ minimal temperature is $T = T_{RS} = -16.78^{\circ}C$ and $T^{Mischerge} = 37.73^{\circ}C$. Here two remarks are necessary. Firstly, SS signatures of Eq. (A.2), confirmed in Fig. 11b/11c, are rigorous features of single-phase or multiphase equilibrium compressible flow through SS

nozzies with $\binom{44}{ac}^{\text{Jareat}} \neq 0$ (de Medeiros et al., 2017). Secondly, the two small sudden falls of c (Fig. 11c) at $x = 0^+m$ and x = 0.03m demand explanation: Single-phase or multiphase equilibrium property c is inversely impacted by multiphase density and isothermal compressibility $\mathcal{E}_P = (\partial_P \partial_P)_{T,Z_c}$ and it is easy to see that both increase sharply at $x \approx 0^+m$ and $x \approx 0.03m$, in the first case due to liquid appearance as the HGDP is crossed at $x = 0^+m$ (Fig. 11d/11f) and in the second case due to water condensation starting at x = 0.03m (Fig. 11d/11c/11f) as WDP is crossed. Just after the throat, T and c profiles fall monotonously

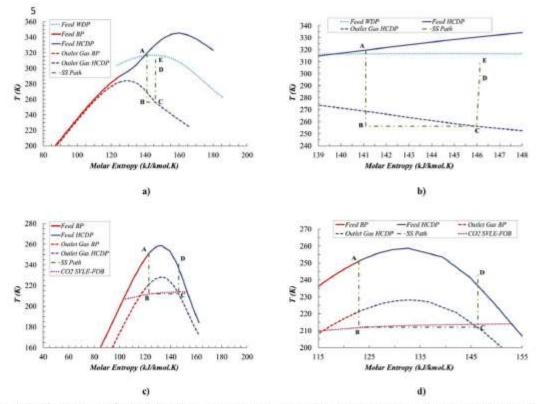


Fig. 13. Base-Case SS paths on T x S: (a) 1st SS unit SS path with feed WDF locus, feed and Dry-Gas VLE envelopes; (c) 2nd SS unit SS path with feed and Fuel-Gas VLE envelopes and feed SVLE; (b) and (d) are magnifications of (a) and (c) (FOB = Freeze-Out Boundary; BP = Bubble-Point).

until pre-shock at x=0.1596m, where water condensation is almost total. Fig. 11d shows that 7.95% of $\rm CO_2$ and = 10% of hydrocarbons condensed, where only the nozzle length upstream the pre-shock portrayed because condensate is collected at this point with $T_{\rm BS}=-16.78^{\circ}{\rm C}$.

Fig. 11e reveals no risks of CO_2 freeze-out in 1st SS unit and depicts the influence of $M\alpha^{Shock}$ on pre-withdrawal vapor-fraction, $\%CO_2$ in final gas and Mags. It shows that 1st SS unit has no practical effect on final % CO_2 , but pre-withdrawal condensate can be boosted by increasing Ma^{Sback} and, due to high water-C3+ condensation, Ma after condensate withdrawal (Ma_{BS}) is lesser than Ma^{Sback} negatively impacting pressure recovery. The SVLE CO2 freeze-out border is located deep inside the feed VLE PxT envelope (Fig. 11f). Actually, the grand freeze-out border is the union of three freeze-out borders: (i) quasivertical Solid-Liquid-Equilibrium locus on the left outside the VLE envelope; (ii) highly inclined SVLE locus below -60°C within the VLE envelope; and (iii) Solid-Vapor-Equilibrium locus on the right outside the VLE envelope. Only the SVLE freeze-out border is located in Fig. 11f (using HYSYS freeze-out tool) since it is the only potentially hit by SS path. SVLE is reached only for $T < -60^{\circ}$ C and has no chance of collision with SS path in 1st SS unit, because it would require Ma^{Shock} ≥ 2.25 (Fig. 11e), which is out of question as SS design-point is $Ma^{Shock} = 1.52$. Fig. 11f displays SS path on plane PxT traversing the feed VLE envelope, with the feed WDP curve also present. The slenderer VLE envelope belongs to Dry-Gas product and is touched by SS path at pre-shock where water-C3+ condensate is collected just before normal shock. Fig. 11f shows that as soon as raw NG enters SS inlet, C3+ starts condensing followed by water when WDP is crossed. Both condensations impede deep T falls annihilating the importance of CO_2 freeze-out as an issue of 1st SS unit. After condensate withdrawal, SS path exhibits a rectilinear (P,T) shock-jump (Fig. 11f) back to superheated vapor. From this point on, the gas proceeds heating and recompressing along the ending diffuser, seen as linear small prolongation of the (P,T) shock-jump.

5.1.2. 2nd SS unit

The 2nd SS unit of [RC + JT + SS] has a single nozzle with sizes in Table 4. SS has throat diameter $D_T = 3.573\,\mathrm{cm}$ at $L_C = 15.73\,\mathrm{cm}$, maximum $Ma = Ma^{Shock} = 1.6$ at $L^{Shock} = 0.2560m$, and Ma before shock after condensate withdrawal $Ma_{BS} = 0.9651$ entailing no normal shock. SS recovers 43.55% of pressure and condenses 37.196mol of feed (with 45.34%mol CO_2) as $a \approx 85\%mol$ CO_2 liquid collected at $L^{Shock} = 0.2560m$ with $T = T_{RS} = -61.10^9 \mathrm{C}$. The 2nd SS unit abates 69.69% of the feed CO_2 in the condensate with good selectivity. Fig. 12 shows that it operates differently from 1st SS unit. Fig. 12a depicts SS silhouette and vapor-fraction versus x(m), while Fig. 12f traces SS path on plane PxT within the larger VLE envelope of the 45.34%mol CO_2 feed (WDP curve is absent as SS feed is dehydrated). SS path ends expansion touching the slenderer VLE envelope of de-carbonated Fuel-Gas (21.85%mol $CO_2)$ at $Ma = Ma^{25ock} = 1.6$ and $T_{BS} = -61.10^9 \mathrm{C}$ (Fig. 12b/12c). After huge withdrawal of = 85%mol CO_2 condensate, Ma falls to subsonic $Ma_{BS} = 0.9651$ impeding normal sbock occurrence. From this point on, the subsonic gas continually heats and recompresses through the ending diffuser, tracing an almost linear (P,T) compressing path

(Fig. 12f). The feed is admitted as a bubble-point, highly compressible, liquid ($T^{in} = -22^{\circ}C$, $P^{in} = 84$ bar) close to its critical point. The vaporfraction in Fig. 12a/12d is initially = 20%mol thanks to critical proximity, which squeezes VLE tie-lines to tiny segments with liquid and vapor virtually of same compositions (Fig. 12d/12f). Fig. 12a shows vapor-fraction increasing on SS path, corroborated by Fig. 12d showing all condensed fractions decreasing - oppositely to 1st SS unit - as SS path descends the VLE envelope (Fig. 12f) through an isentropic. The fluid has high density and high isothermal compressibility $\Xi_P = (\partial p / \partial p)$ $\partial P)_{T,Z_0}$ imposing very low c in the beginning of SS converging section (Fig. 12c/12a). Fig. 12c shows c, already with low value, still decreasing towards a minimum of few dozens of m/s at x = 0.08m (Fig. 12a), creating a local Ma peak (Fig. 12b). Fig. 12b depicts P and Ma profiles with SS signatures $dP/dx = -\infty$, $dMa/dx = +\infty$ at throat (Ma-1), reaching pre-shock $(Ma-Ma^{Shack} = 1.6)$ minimal pressure of $P = P_{BS} = 21.7$ bar and $P^{Discharge} = 36.58$ bar. As before, condensate removal does not affect (T,P), but reduces Ma from $Ma^{Shack} = 1.6$ to such $Ma_{RS} = 0.9651$ undermining normal shock, $Ma_{AS} = Ma_{BS} = 0.9651$. Fig. 12c depicts T and c profiles with SS signatures $dT/dx = -\infty$, $dc/dx = +\infty$ at throat $(x = Lc = 0.1573m, Ma \rightarrow$ Γ), reaching pre-shock ($Ma = Ma^{Shock} = 1.6$) minimum temperature of $T = T_{RS} = -61.10^{9}$ C and $T^{(Nachwys)} = -28.55^{9}$ C. Again, two remarks are necessary. Firstly, SS throat signatures $dT/dx = -\infty$, $dP/dx = -\infty$, dMa/ $dx = +\infty$ in Eq. (A.3), are confirmed here (Fig. 12b/12c) as rigorous features of single-phase or multiphase equilibrium compressible flow through SS. The throat sound speed signature $dc/dx = +\infty$ happens with positive signal (Eq. (A.3)), opposite as it appears in 1st SS unit (Eq. (A.2)). The reason is that Eq. (A.2) is valid for a multiphase compressible gas-dominated flow $-(\partial c/\partial T)_{P,Z} > 0$, $(\partial c/\partial P)_{T,Z} < 0$, $|(\partial c/\partial T)_{P,Z} > 0$ $\partial T)_{P,Z}|>>|(\partial c/\partial P)_{T,Z}|$ – while here the situation is opposite as the throat flow is liquid-dominated (Fig. 12a) and is highly compressible - $(\partial c/\partial T)_{P,Z} < 0$, $(\partial c/\partial P)_{T,Z} > 0$, $|(\partial c/\partial T)_{P,Z}| > |(\partial c/\partial P)_{T,Z}|$ – so that Eq. (A.3) prevails. Secondly, the large and sudden increase of c (Fig. 12c) at pre-shock $x = L_C = 0.1573m$ derives from sudden withdrawal of dense and highly compressible liquid at high proportion (37.1%mol) at this location, leaving behind a low-pressure gas with a "regular" of 300 m/s. Just after condensate withdrawal, the flow is subsonic and no shock occurs, so that T, P and c rise slowly through the diffuser.

Fig. 12e reveals a great risk of CO2 freeze-out in 2nd SS unit and also depicts the influence of Ma^{Shock} on pre-withdrawal vapor-fraction, %CO2 in final gas and Mags. As MaStock rises, %CO2 in Fuel-Gas discreetly falls, while the pre-withdrawal vapor-fraction is nearly constant at = 60%mol. Fig. 12d corroborates this, showing a continuously decreasing condensed fraction of hydrocarbons, while CO2 condensed fraction slowly increases towards = 70% as Ma increases above 1. But Ma^{Stock} must be kept below 1.65, otherwise SS path intersects SVLE freeze-out border precipitating dry-ice and clogging SS. Hence, SS design-point was chosen as Ma^{Shock} = 1.6 to stop SS path just above SVLE (Fig. 12f), limiting CO₂ abatement to a final %CO₂ = 21.85%mol in Fuel-Gas and conceding = 109(mol of hydrocarbon in condensate (Fig. 12d). Fig. 12e shows that the high condensation forces Ma after withdrawal (Ma_{88}) to become subsonic and much lesser than Ma^{8lock} impacting SS pressure recovery. In Fig. 12f the SVLE traverses, quasivertically below -60°C, the middle of the feed VLE envelope. From all freeze-out borders, only the SVLE is drawn as only it can be hit by SS path.

5.1.3. SS paths of 1st and 2nd SS units on T x S plane

It is enlightening to visualize SS paths of 1st and 2nd SS units on $T \times \bar{S}$ diagram as it exposes 2nd Law aspects pertinent to SS transitions, particularly the indestructibility of entropy. Fig. 13a/13b depict the SS path of 1st SS unit on $T \times \bar{S}$, the latter a magnification of the former while Fig. 13c/13d do the same for 2nd SS unit, 13d also magnifying 13c. All transitions in Fig. 13a/13b correspond to SS path in Fig. 11a-f, and all transitions in Fig. 13a/13b correspond to SS path in Fig. 13a/13b include the WDP locus of raw NG feed and VLE envelopes of feed and

Dry-Gas product, while Fig. 13c/13d have VLE envelopes of feed and Fuel-Gas product, and feed SVLE freeze-out border.

In 1st SS unit (Fig. 13a/13b) SS path initiates with the isentropic expansion $A \rightarrow B$ at feed HCDP, immediately crossing WDP where water starts condensing. At B, water-C3+ condensate is isothermally removed on $B \rightarrow C$ ending at Dry-Gas HCDP ($T = T_{BS} = -16.78^{\circ}C$). Molar entropy increases on $B \rightarrow C$ as low entropy liquids are withdrawn without changing ($T_{c}P$) and vapor with higher S. At C, shock occurs via the rectilinear jump $C \rightarrow D$ inclined to the right (Fig. 13b) as the shock is a spontaneous adiabatic entropy-creating heating transition. At D, superheated D_{T} Cas flows sub-sonically through the diffuser on isentropic $D \rightarrow E$ increasing ($T_{c}P$) monotonously. Point E is outlet D_{T} Cas.

The SS path of 2nd SS unit (Fig. 13c/13d) starts with isentropic expansion $A \rightarrow B$ at the bubble-point near the critical point. On $A \rightarrow B$ (T,P) drop, forming hydrocarbon-rich vapor, leaving the liquid CO₂ richer. At B, liquid (=85%mol CO₂) is withdrawn isothermally and SS path follows $B \rightarrow C$ towards the higher entropic HCDP vapor at $T = T_{RS} = 67.7^{\circ}C$. Point B lies little above the SVLE onto feed VLE envelope, entailing no dry-ice on $A \rightarrow B$. This is not conflicting with SVLE apparently crossing $B \rightarrow C$, but it doesn't, as SVLE belongs to the feed envelope, while $B \rightarrow C$ connects B on the feed envelope to C on the Fuel-Gas envelope. After withdrawal of liquid fraction (37.1%mol), Ma becomes subsonic, entailing no shock. Thus, from C gas flows sub-sonically in the diffuser raising (T,P) on isentropic $C \rightarrow D$ until Fuel-Gas outlet at D.

5.1.4. Ist SS unit with CPA-FOS

The 1st SS unit of Base-Case [RC + JT + SS] for WDPA + HCDPA of raw CO₂-rich NG was solved in Sec. 5.1.1 with PR-EOS. To demonstrate further capabilities of unit operation extension SS-UOE for SS simulation, 1st SS unit was also simulated using the Cubic-Plus-Association EOS (CPA-EOS) (Foles et al., 2005; Karakatsani and Kontogoorgis, 2013) as thermodynamic model rendered by HYSYS. Appendix C shows these results. As CPA-EOS is suitable for multiphase systems with associating species (e.g., water), the 1st SS unit is appropriate for such demonstration. CPA-EOS in SS processing of CO₂-rich NG is inexistent in the literature, excepting (Teixeira et al., 2018) which addressed capture of methanol/ethanol/MEG from raw NG using SS with water injection.

5.2. Performance of gas-hub processing alternatives

With flowsheet solutions – Table 3 for Base-Case [RC + JT + SS] and Tables \$5.1, \$5.2, and \$5.3 (Supplementary Materials) for [RC + TX + SS], [NR + JT + SS] and [RC + JT + MP] – all four alternatives were assessed in Fig. 14 in terms of oil production, EOR-Fluid ppmH₂O, power-consumption and Fixed Capital Investment (FC). Fig. 15 depicts the Net Present Value (NPV) of alternatives along 20 years of production (3 years construction), showing the Base-Case [RC + JT + SS] with best cash-flow and NPV. Base-Case [RC + JT + SS] power demand – supplied by turboshafts and gasturbine drivers – was 167.2 MW (Fig. 14) demanding 1.3 MMsm*/d of (22%mol CO₂) Fuel-Gas (Table 5). Most demanding units are Main-Compressor and EOR-Pump, respectively accounting for ~ \$8.4% and ~ 26.1% of total power consumption. [RC + JT + SS] has FCI = 919 MMUSD (Fig. 14), annualized profit AP = +940 MMUSD/y and NPV = +5242 MMUSD (Fig. 15) after 20 operation years.

Base-Case gave the best NPV, but there are other aspects to be considered in Table 5, which summarizes MMsm³/d of key-streams of [RC + JT + SS], [RC + TX + SS], [NR + JT + SS] and [RC + JT + MP], MMsm²/d of oil in Table 5 does not follow the proportion of Fig. 14a (bbl/d) due to different oil compositions.

6. Discussion

Besides the technical discussion of 1st and 2nd SS units in Sec. 5, bere two other points are discussed: the technical-economic-

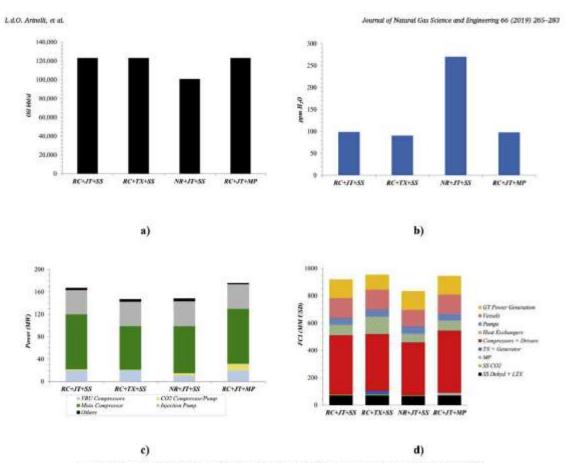


Fig. 14. Gas-hub alternatives: (a) oil (bbl/d); (b) EOR-Fluid ppmH2O; (c) power-consumption (MW); (d) FCI (MMUSD).

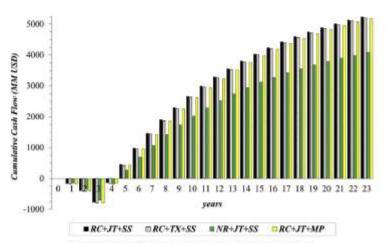


Fig. 15. NPV (MMUSD) of gas-hub alternatives for 20 operation-years.

Table 5 Key-streams ($MMser^3/d$) of alternatives (MP = Membrane-Permention).

MMsm ² /d	[RC + JT + SS] Base Case	[RC+TX+SS]	[NR + JT + SS]	[RC + JT + MP]
Riser (including water)	90.15	90.15	90.15	90.15
EOR-Fluid	50.09*1	50.1961	50.5181	50.05#1
Puel-Gas	1.30*1	1.1665	1.2752	1.34*1
Main Recycle	8.31	8,99	23,000	8.31
Water-C3 + Condensate (1st SS Unit)	5.29	5.65	3.98	5.29
HPS-Gas	52.24	52.85	47.98	52.24
Captured CO ₂ (2nd SS or MP)	0.65611	0.712599	0.67056	3.14384
Captured CH ₄ (2nd SS or MP)	0.078585	0.079595	0.068	0.326096
CO ₃ Emissions (Fuel-Gas)	1.31989	1.1834	1.284839	1.71024
OII	2.0	2.0	1.43	2.0

^{*170.8%}CO₂.

environmental comparison of alternatives and the use of thermal utility loops recovering heat to match gas-hub heating requirements without resorting to combustion or electricity.

6.1. Technical-economic-environmental comparison of gas-hub alternatives

Comparisons of Base-Case [RC + JT + SS] and alternatives [RC + TX + SS], [NR + JT + SS] and [RC + JT + MP] are done as percent deviations relative to [RC + JT + SS], unless stated otherwise. Figs. 14 and 15 and Table 5 depict performance metrics for comparisons.

Despite presenting the lowest FCI (-9.36%) and the second lowest power demand (-11.45%), the non-recycle alternative [NR + JT + SS] (Fig. 10c) presents also lowest bbl/d of oil (-18.33%) and highest ppmH₂O in EOR-Fluid (+ 174%), both results credited to not recycling water-C3+ condensate from 1st SS unit. Despite the LLS separation of water from water-C3+ condensate, the C3+ stream (LIQ) carries saturation water increasing ppmH2O of EOR-Fluid raising the risk of downstream hydrates in EOR system. Albeit alternatives that recycle condensate from 1st SS unit - [RC + JT + SS], [RC + TX + SS], [RC + JT + MP] (Fig. 10a/10b/10d) - have higher HPS-Gas flow rates than [NR + JT + SS] (+8.9% to + 10.15% above [NR + JT + SS]), and consequently being penalized with larger equipment and extra compression power, recycling 1st SS unit condensate dramatically rises oil production, an important revenue. Therefore, the power-consumption and FCI benefits by eliminating recycle in [NR + JT + SS] are insignificant in face of its lowest revenues, leading to worst NPV and cash-flows (Fig. 15). On the other hand, the three recycle alternatives have similar oil productions and ppmH2O in EOR-Fluid, with different power-consumption, FCI, Fuel-Gas flow rate and CO2 emissions

Considering the three recycle alternatives, despite [RC + TX + SS] has the least power-consumption by using TX (-19.16%), it has (Fig. 14) the highest FCI (+3.76%). Fig. 14d shows that FCI reduction of compressor drivers in [RC + TX + SS] is overshadowed by greater exchangers FCI added to TX FCI. FCI of exchangers of [RC + TX + SS] is higher because larger exchangers are needed to heat up the huge HPS-Gas $(T = 350^{\circ}C)$ to extract TX power efficiently; and again to cool down the still hot expanded gas recovering heat to PHW/HW. Thus, in spite of its attempt to produce power expanding HPS-Gas from 120 bar to 80.5 bar, the truth is that [RC + TX + SS] paid the price of immobilizing capital, being outperformed by the pragmatic [RC + JT + SS], which neglected power reclamation from HPS-Gas expansion. Thus [RC + TX + SS] achieved the second best NPV in Fig. 15. Nevertheless, as shown in Fig. 14 and Table 5, [RC + TX + SS] has minimal power-consumption and, consequently, minimal Fuel-Gas and CO2 emissions. In other words, [RC + TX + SS], which seconded

Base-Case by narrow NPV margin (Fig. 15), achieved best environmental performance with 10.34% less CO2 emissions.

However, one could suggest using TX without the massive exchangers for pre-heating and after-cooling the TX fluid (Fig. 5). Certainly this solution would save = 45 MMUSD of FCI for such exchangers (Fig. 14d, 2nd bar), but since the power produced in adiabatic expanders is nearly proportional to the inlet absolute temperature, the TX power would only reach = 13.7 MW, while with the pre-heating/aftercooling scheme (Fig. 5) TX power is greater than = 28 MW, enabling the TX shaft to neatly replace one of the four modularized Gas-Turbine shafts driving the giant Main-Compressor (Sec. 3.7, Plant G), hence keeping invariant the FCI of drivers. Using TX without the pre-heating/ after-cooling scheme, the FCI of drivers would be greater creating an intermediate solution between [RC + JT + SS] and [RC + TX + SS] in terms of PCI and NPV (in Fig. 15 the cash-flow bars of such cold TX solution would be squeezed between the bars of [RC + JT + SS] and [RC + TX + SS]), as well as in terms of consumption of gas-fired power and CO2 emissions (Table 5). Even though, this would not change the facts that [RC + JT + SS] is the best process on economic grounds by a narrow margin and that [RC + TX + SS] is the best in terms of consumption of gas-fired power and CO2 emissions by a wide margin. In a plausible scenario of carbon taxation, [RC + TX + SS] would also become the economically best.

Considering Membrane-Permeation instead of SS to capture CO20 Fig. 14 shows that the conventional [RC + JT + MP] has highest power-consumption (+4.99%) and high FCI (+2.81%), explained by its greater dependence on centrifugal machines to compress its lowpressure CO2 rich permeate. Thus, [RC + JT + SS] and [RC + TX + SS], both with less power-consumption and less compressor FCI - thanks to SS CO2 removal - outperformed [RC + $J\Gamma$ + MP] in terms of NPV.

Discrimination of alternatives is straightforward from NPV perspective (Fig. 15). Base-Case [RC + JT + SS] presents highest cashflows and NPV = 5242 MMUSD, being the best alternative for this scenario. Despite the lowest FCI and 2nd lowest power-consumption, [NR + JT + SS] has lowest cash-flows and NPV = 4076 MMUSD. The lowest power-consumption of (RC + TX + SS) did not compensate its highest FCI, which besides implying negatively worst cash-flows in the construction years, indirectly increase COM in Eq. (B-3a), reducing cash-flows and giving NPV = 5207 MMUSD. Therefore, from the economic standpoint of [RC + JT + SS], there is scarce justification to replace JT-Expansion by TX. However, from the perspective of CO2 emissions [RC + TX + SS] is better than [RC + JT + SS]. Thus, the choice between [RC + JT + SS] and [RC + TX + SS] must be done with care. Finally, alternative [RC + JT + MP] with conventional Membrane-Permeation CO2 capture has highest compressor FCI and

^{8170.68%}CO₂

⁸¹70.14%CO₂, ⁸²70.9%CO₂, ⁸²70.9%CO₂, ⁸²70.9%CO₂, ⁸²21.85%CO₂, ⁷⁴.73%C1, ^{2.06}%C2, ^{0.25}%C3, ^{0.02}%C4, ⁵²21.69%CO

⁸²22.08%CO₂, 74.47%C1, 2.12%C2, 0.25%C3, 0.02%C4, ⁸²21.69%CO₂, 74.95%C1, 2.0%C2, 0.22%C3, 0.02%C4.

F220.0%CO₃₆ 62.87%C1, 8.6%C2, 4.71%C3, 2.40%C4, 0.68%C5, 0.06%C6, 0.01%C7.

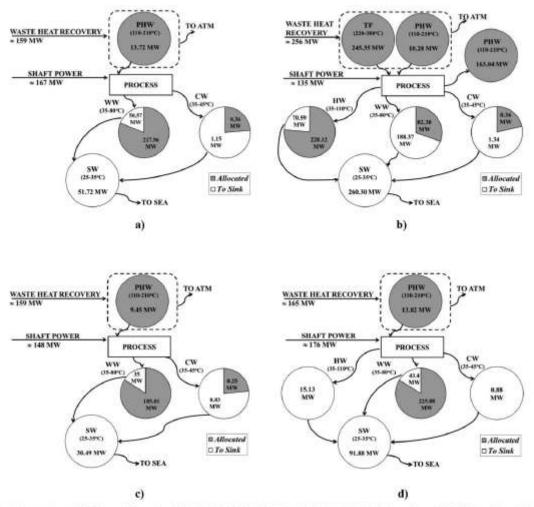


Fig. 16. Energy inputs (WHRUs + shaft-power), utilities (CW/WW/HW/PHW/TF) and sinks (SW/ATM): (a)[RC + JT + SS]; (b)[RC + TX + SS]; (c) [NR + JT + SS]; (d)[RC + JT + MP].

highest power-consumption, both caused by highest compression power due to CO₂-rich permeate compressors, leading to second worst cashflows and NPV = 5181 MMUSD.

6.2. Heat recovery via thermal utility loops

Alternatives of gas-hub processing of CO₂-rich raw NG adopt a new heat recovery strategy with five utility loops — Cooling-Water (CW), Warm-Water (WW), Hot-Water (HW), Pressurized-Hot-Water (PHW) and Thermal-Fluid (TF) — absorbing heat at distinct thermal lavels and supplying heating at several temperatures, while usual rigs have only two circuits: CW and PHW or TF. These five loops avoid extra heating costs and additional carbon emissions by cascading heat from the energy intakes — heat-recovery from WHRUs and shaft-power — towards the SW-Sink; while ATM-Sink disposes combustion heat not entering the process. Fig. 16 depicts the cascading heat-flow through all processes and performances of CW/WW/HW/PHW/TF, unveiling that the heat-recoveries of WHRUs and intercoolers are sufficient to supply heat

demand. Fig. 16 offers two types of data: (i) energy intakes: WHRUs (dashed-box) and shaft-power; (ii) CW/WW/HW/PHW/TF heat-loads as pie-diagrams: gray-sector as the heat absorbed allocated to heating; and white-sector as the heat absorbed discharged to SW-Sink. Using heat-recovery loops avoids heating/cooling costs despite the huge heating/cooling services. In Fig. 16 the fraction of WHRUs heat-recovery conveyed to process corresponds only to the megawatts to PHW/TF in dashed-boxes; the rest goes to ATM-Sink. Fig. 16 reports differences between energy intakes (shaft-power plus WHRUs heat-recovery) and SW-Sink heat-effects, which mainly corresponds to enthalpy conveyed by the massive EOR-Fluid streams from EOR-Pump at $T = 80.2^{\circ}C$ (Table 3).

7. Conclusions

Offshore processing alternatives were investigated for large-scale conditioning of CO₂-rich raw NG based on supersonic separators (SS). Gas-hub promotes EOR by injecting almost all processed supercritical fluid enriched with CO2 captured from raw NG to produce Fuel-Gas (= 20% mol CO2) for power sufficiency. Processes contemplate oil/gas/ water separation, gas expansion, 1st SS unit for WDPA + HCDPA, 2nd SS unit and Membrane-Permeation removing CO2 for Fuel-Gas production and EOR compression. Gas-hub treats = 56 MMsm³/d of = 68%mol CO2 raw NG with 1st SS unit for WDPA + HCDPA. Alternatives differ in three ways: (i) recycling or not recycling condensate from 1st SS unit; (ii) expansion of HPS-Gas by JT or TX to SS working pressure; and (iii) 2nd SS unit or Membrane-Permeation for CO2 removal. Cases were compared via technical results, power-consumptions, profitability and CO₂ emissions.

For simulation of 1st and 2nd SS units and Membrane-Permeation, HYSYS UOEs previously developed - SS-UOE (Arinelli et al., 2017), MP-UOE (Arinelli et al., 2017), PEC-UOE (de Medeiros et al., 2017) - were used directly integrated to HYSYS flowsheets facilitating obtaining results and designs. The SS applications with CO2-rich raw NG - for WDPA/HCDPA and CO2 abatement - directly integrated to simulation process flowsheets as done here, configure novelties to the current literature.

Results show that recycling condensate from 1st SS unit - despite causing higher gas circulation rate and equipment sizes - increases oil revenues raising NPV and lowering $ppmH_2O$ in EOR-Fluid. Conversely, there is no room for decisions that increase investment without favoring oil extraction - e.g., replacing JT-Expansion by turbo-expander (TX) to reclaim power - except if environmental factors come into consideration. Here, the pragmatic Base-Case [RC + JT + SS] achieved best NPV, while the power-saving TX solution [RC + TX + SS] implied highest FCI from expensive exchangers added with TX, entailing higher costs without revenues increase; i.e. lower cash-flow and NPV. Nevertheless, [RC + TX + SS] attained second best profitability by a narrow margin and lowest Fuel-Gas consumption and CO2 emissions, being environmentally the best scheme. Thus, the choice between [RC + JT + SS] and [RC + TX + SS] implies considering economic and environmental aspects. In case of carbon taxation, for example, it is probable that IRC + TX + SSI would also become economically the best option. Regarding CO2 capture, the 2nd SS unit for CO2 removal outperformed Membrane-Permeation, despite requiring cryogenic-integration and CO2 refrigeration. The 2nd SS unit entails lower FCI and lesser power-consumption than Membrane-Permeation, both explained by the extra compression burden of low-pressure CO2-rich permeate.

Acknowledgements

Authors acknowledge research grant from PETROBRAS S.A. (0050.0096933.15.9). Jl. de Medeiros and OQF Araújo acknowledge research grants from CNPq-Brazil (311076/2017-3).

Supplementary Materials

HYSYS Flowsheets S1, S2, S3, S4 and Supplements S5, S6, S7 and S8 are found in the Supplementary Materials available online at https:// doi.org/10.1016/j.jngse.2019.04.004,

Nomenclature

SS flow section area (m2) dependent of x

c(T, P, Z)Sound speed of multiphase fluid at (T, P, Z) (m/s)

D_b, D_T, D_O Inlet, throat and outlet SS diameters (m)

CO2 fugacity (bar)

GOR Gas-Oil Ratio (sm3/m3)

L, L_C, L_D Total, converging and diverging SS lengths (m)

L^{LAVAL}, L^{Shock} Laval nozzle length and SS axial position at normal shock (L^{Shock} = L^{LAVAL}) (m)

Ma = v/c Mach Number

Ma^{Shock} Ma just before normal shock and condensate withdrawal

Number of components

P, PPCO2 Absolute pressure (bar), CO2 partial pressure (bar) r., REC%CO2 SS area expansion ratio and SS % CO2 recovery

Absolute temperature (K)

Axial velocity of multiphase fluid (m/s) and SS axial position V, X (m)

Vector (nc x 1) of total species mol fractions in multiphase

Economy Terms

AP, GAP, REV Annual profit, gross profit and revenues (USD/y) CUT, COM Annual utility and manufacturing costs (USD/y)

FCI, ITR, NPV Fixed capital investment (USD), income tax rate (%), net present value (USD)

SS converging and diverging angles (deg) with linear diaα, β meter profiles

Mole vapor fraction

η^{EXP}%,η^{CMP}% SS expansion and compression adiabatic efficiencies (%) Multiphase fluid density (kg/m3)

 $\Xi_r = \left(\frac{2r}{sp}\right)_T \frac{Derivative of p}{P_D^2, m^2}$ with P at const. T, Z for multiphase fluid (kg/

Subscripts

Just after shock and just before shock after condensate AS, BS withdrawal

 $_{\rm Ci}$ D, Is $_{\rm Cb}$ T. Converging, diverging, inlet, outlet, throat Liquid hydrocarbon, vapor and liquid water at LShock Superscripts

in, out.LAVAL. Inlet, outlet, and Laval nozzle

Diffuser, Diff Diffuser

Discharge, Feed SS discharge, SS feed

Just before normal shock and before condensate withdrawal Throat, V, L, S Throat, vapor, liquid, solid

References

Arníjo, O.Q.F., de Medeiros, J.L., 2017. Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation. Curr. Opin. Chem. Eng. 17, 22–34. https://doi. org/10.1016/j.coche.2017.05.004.

Araújo, O.Q.F., Reis, A.C., de Medeiros, J.L., Nascimento, J.F., Grava, W.M., Musse, A.P.S., 2017. Comparative analysis of separation technologies for processing carb dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields, J. Clean. Prod. 155, 12–22.

Arinelli, L.O., Trutta, T.A.E., Teixeira, A.M., de Medeiros, J.L., Aradio, O.O.E., 2017. Offshore processing of CO2 rich natural gas with supersonic separator versus coventional routes. J. Nat. Gas Sci. Eng. 46, 199-221. https://doi.org/10.1016/j.jmg

Baccanelli, M., Lange, S., Rocco, M.V., Pellegrini, L.A., Golombo, E., 2016. Low temperature techniques for natural gas purification and LNG productions on energy and exergy analysis. Appl. Energy 180, 546-559. https://doi.org/10.1016/j.upenergy.

Burgers, W.F.J., Northrop, P.S., Kheshgi, H.S., Valencia, J.A., 2011. Worldwide development potential for sour gas. Energy Procedia 4, 2178–2184. https://doi.org/10.1016/j.egyrov.2011.02.104.

Castler, M., 2016. Effect of side streams on supersonic gas separations. J. Nat. Gas Sci.

Eng. 35, 299-308, https://doi.org/10.1016/j.japse.2016.08.065. de Medeiros, J.L., Barboss, L.C., Araéjo, O.Q.F., 2013a. Equilibrium approach for CO2 and H2S absorption with aqueous solutions of alkanolamines; theory and parameter estimation. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 9203-9226. https://doi.org/10.1021.

de Medeiros, J.L., Nakao, A., Grava, W.M., Nascimento, J.F., Araújo, O.Q.F., 2013b.

Simulation of an offshore natural gas purification process for CO2 removal with Gas—Liquid contactors employing aquosus solutions of ethanolamines. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 7074–7089. https://doi.org/10.1021/je5025877s. Modelros, J.L., Arinelli, L.O., Arañjo, O.Q.F., 2017. Spend of sound of multiphase at multi-reactive equilibrium streams: a numerical approach for natural gas applications. J. Nat. Gas Sci. Eng. 46, 222–241. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.68.

sen, J., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., Konto Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to o

systems, Irol. Erg. Chem. Res. 44, 3823–3833.

Kang, G., Chan, Z.P., Saleh, S.B.M., Cao, Y., 2017. Removal of high concentration CO2.

- from ratural gas using highpressure membrane contactors. Int. J. Greenh. Gas Control 60, 1-9. https://doi.org/10.1016/j.ljggc.2017.03.093. Karakatomi, E.K., Kontogeorgis, G.M., 2013. Thermodynamic modeling of natural gas
- systems containing water, Ind. Eng. Chem. Res. 52, 3499-3513. https://doi.org/10.1003/state-2003/st
- Langé, S., Pellegrini, L.A., Vergani, P., Savio, M., 2015. Energy and economic analysis of a Langé, S., Pellegrint, L.A., Vergant, P., Savio, M., 2015. Energy and economic analysis of a new low-temperature distillation process for the upgrading of high-CO2 content natural gas streams. Ind. Eng. Chem. Res., 54 (40), 9770-9782. https://doi.org/10.1021/srx.incr.5800211.
 Li, H., Zhang, Z., 2018. Mining the instriasic trends of CO₂ solubility in blended solutions. J. CO₂ millization 25, 496-502. https://doi.org/10.1016/j.jcma.2018.00.008.
 Marhado, P.B., Momeiro, J.G.M., de Medeiros, J.L., Epson, H.D., Araujo, O.Q.F., 2012. Super-more separation in entrieve natural gas deve peint plant. J. Nat. Gas Sci. Eng. 6, 43-49. https://doi.org/10.1016/j.jcngsz.2012.03.001.
 McCoy, S.T., 2000. The Reosonics of CO2 Temport by Opeline and Secretar in Soline Aquidem and Oil Reservoirs. PhD Thesis. Camegie Mellon University, USA.
 Merkel, T.C., Zhou, M., Baker, R.W., 2012. Carbon dioxide capture with membranes at an KOC; power plant. J. Membr. Sci. 389, 441-450. https://doi.org/10.1016/j.imemaci. 2011.11.012.

- 2011.11.012.
 Nguyen, T.V., Tock, L., Breuhaus, F., Maréchal, F., Elmegaard, B., 2016. CO2-mitigation options for the offshore oil and gas sector. Appl. Energy 161, 673-694. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.09.088.
 Schinbelabook, P., Epsam, 11.D., 2008. Supersonic gas conditioning—commercialization of twiner technology. In: GPA 87th Annual Conv. Proc., Texas, USA, March, pp.
- Sexchi, R., Innocenti, G., Flaschi, D., 2016. Supersonic Swirling Separator for autural gas-heavy fractions extraction: 1D model with real gas EOS for preliminary design. J. Nat.

- Gas Sci. Eng. 34, 197–215. https://doi.org/10.1016/j.ingse.2016.06.061.
 Shokri, A.R., Babadagli, T., 2017. Feasibility assessment of heavy-oil recovery by CO2 injection after cold pendaction with sands: lab-to-field scale modeling considering nonequilibrium foamy oil behavior. Appl. Energy 205, 615-625. https://doi.org/10. 1016/j.apenergy.2017.08.029. Sboodstari, S.H.R., Shahsavand, A., 2017. Maximization of energy recovery inside su-
- personic separator in the presence of condensation and normal shock wave. Bisergy 120, 153-163. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.060.

 Teisetra A.M., Arinelli, L.O., de Medeiros, J.L., Armijo, O.Q.P., 2016. Exergy Analysis of momethylene glycot recovery processes for hydrate inhibition in offshore natural gas fields. J. Nat. Gas Sci. Eng. 35, 798-813. https://doi.org/10.1016/j.jagas.2016.09.
- Teixeira, A.M., Arinelli, L.O., de Medeiros, J.L., Aratijo, O.Q.F., 2018. Recovery of ther-Fersters, A.M., Armein, L.O., or Abderne, J.L., Aranjo, O.D.F., 2018. Recovery of their modynamic hydrate inhibitoes methanol, ethanol and MSG with supersonic separa-tors in offshore natural gas processing. J. Nat. Gas Sci. Eng. 52, 166–186. https://doi. org/10.1016/j.logse.2018.01.038.
 Turnos, R., Budle, R.C., Whiting, W.B., Shariwitz, J.A., 2009. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, third ed. Prentice Hall Int., New Jersey.
- Wen, C., Cao, X., Yang, Y., U, W., 2012. Numerical simulation of natural gas flows in diffusers for supersonic separators. Energy 37, 195–200. https://doi.org/10.1016/j. energy.2011.11.047.
- Yang, Y., Wen, C., Wang, S., Feng, Y., 2014. Theoretical and numerical analysis on pressure recovery of superscrite separations for natural gas dehydration. Appl. Energy 132, 248-253. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.018.
 Zhang, Z., Li, Y., Zhang, W., Wang, J., Soltanian, M.R., Olabi, A.G., 2018. Effectiveness of
- amino acid salt solutions in capturing CO₂ a review, Benew, Sustain, Energy Rev. 98, 179–188, https://doi.org/90.1016/j.ner.2018.09.019.

APÊNDICE C

Trabalho técnico apresentado e publicado nos Anais do Congresso Internacional– 1st LA SDEWES, *2018*.

Melo, D. C. Arinelli, L. O.; Teixeira, A. M.; Victor, G.; Passarelli, F. M.; Nascimento, J. F.; Grava, W. M.; Medeiros, J. L. Technological Alternatives for high CO₂ Natural Gas Processing Aiming Offshore Production of Gas Associated Giant Oil Fields. *1st Latin American Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems.* Rio, 18 p. 2018

https://www.rio2018.sdewes.org/programme.php

(LA SDEWES2018-0067 in Primary Energy Sources/Gas session)



8. TECHNOLOGICAL ALTERNATIVES FOR HIGH CO2 NATURAL GAS PROCESSING AIMING OFFSHORE PRODUCTION OF GAS ASSOCIATED GIANT OIL FIELDS

Dárley C. de Melo* Petróleo Brasileiro S. A. – PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brasil e-mail: darley@petrobras.com.br

Lara de O. Arinelli, Alexandre M. Teixeira, George Victor, Jose L. de Medeiros, Ofélia Q. F. Araújo Escola de Química Universidade Federal do Rio de Janeiro

> Fabio M. Passarelli, Jailton F. do Nascimento, Wilson M. Grava Petróleo Brasileiro S. A. – PETROBRAS, Rio de Janeiro, Brasil

8.1. ABSTRACT

Here you should begin with your abstract. This guide has been prepared for authors of papers to be presented at the 1st Latin American Conference on Sustainable Development of Energy, Water, and Environment Systems to be held in Rio, in January 2018. It has been written in accordance with these requirements. Authors are requested to follow these guidelines to achieve uniformity in the presentation of the Proceedings.

8.2. KEYWORDS

8.3. Natural gas, CO2, Offshore Processing

8.4. INTRODUCTION

The population growth followed by economy activity intensification is the driver of a growing demand for energy, among its various forms, for oil and natural gas (NG). The importance of the energy sector for socio-economic development is undeniable. Today in the world one can not imagine a developed country that does not have adequate access to energy sources. In addition, it is notable that a country's energy matrix should be diversified and cleaned as much as possible, for strategic, environmental and supply security reasons (Campos et al., 2017). In the Americas, some countries such as Brazil, Canada, Colombia, the United States and Peru have growing and robust energy sectors with technological and operational practice advances. These innovations allow the production development, for example, of tight oil and shale gas in the United States, oil sands in Canada, and of ultra deepwater offshore hydrocarbon sources, with both oil and gas, in Brazil, located in a very promising area known as Pre-Salt.

The oil-associated gas produced contain water and in some cases, relatively high content of acid components, which may present problems to its final utilization, like hydrates build up and corrosion in flowlines. Therefore, offshore production units, with a desirable simpler scheme, have to be designed to process the gas. In this case, the main purposes of the process are to remove acid components, dehydrate and adjust the hydrocarbon dew point of the gas. If the gas contains liquid condensate, a condensate stabilization unit is required or it can be routed to the produced oil stream. Other equipment, such as gas compressors, may also be necessary, and generally are, by the need to deliver the gas at a minimum pressure in order to be reinjected into the reservoir or to be injected into the pipe to reach the final gas processing unit on earth.

When the resulted gas contains a significant amount of hydrocarbon liquids (C_{3+} hydrocarbons), there are economic incentives to produce LPG and sometimes liquid ethane as products. Additionally, in addition to cooling systems and fractionating columns, according to the process schemes generally found in these applications, the facilities typically include storage, transfer, metering, and a security system to protect the unit against leakage or liquid spillage. This type of plant is complex and costs more than the simple hydrocarbon dew point specification plant using the simple Joule Thompson (JT) process, although it is based in high-pressure drop.

The processing of raw NG to fuel gas comprises a well-known set of operations which are applied normally according to the following order: (i) Removal of H_2S ; (ii) Water Dew Point Adjustment (WDPA) via dehydration; (iii) Hydrocarbon Dew Point Adjustment (HCDPA) via heavy hydrocarbons (HC) removal; and (iv) Removal of CO_2 . Over 10% of world NG proven reserves currently contain 15-80% mol of CO_2 , which is considered NG with high or ultra-high CO_2 content (Burgers et al., 2011; BP, 2016). A rich CO_2 NG would imply a $%CO_2 \ge 40\%$ mol, while an ultra-rich CO_2 NG has about 60-80% mol CO_2 .

The CO₂ removal step is not only important to reach NG specifications, but also contributes to the reduction of CO₂ emissions, being an important asset of Carbon Capture and Storage (CCS). Another remarkable benefit of CO₂ separation is its reinjection in oil fields for Enhanced Oil Recovery (EOR). In the case of non-associated NG fields, CO₂ could be sent via pipelines to other nearby fields as an EOR agent, or could be stored in depleted gas fields or aquifers, such as in Sleipner, Snøhvit and In Salah fields in Indonesia, and Gorgon field in Australia (IEA, 2009).

The larger NG reserves with high and ultra-high CO₂ content are located in Southeast Asia, Northwest Australia, Southeast Brazil, Central USA, Middle East and North Africa. The last four are oil rich regions and present great potential for EOR. In SE-Brazil, the Pre-Salt offshore oil accumulations have a huge amount of associated gas with high CO₂ content, hence oil production is tied to gas processing. Current oil/gas wells being explored in the Pre-Salt Lula field report about 10-20% mol of CO₂ in the gas, which is separated via membrane permeation (MP) in offshore NG processing platforms and reinjected in the reservoir as early EOR agent (Honeywell, 2012; Araújo et al., 2017). However, there are other Pre-Salt oil and gas fields where the CO₂ content is still higher. Jupiter field, discovered in 2008, is reported to have a large gas cap with 79% mol CO₂, as well as 55% mol CO₂ in the oil. Another example, Libra field, discovered in 2010, is the largest oil and gas reserve in Brazil, estimated to contain recoverable resources of 4 to 15 billion bbl of oil, with huge gas:oil ratio ≈500 sm³/m³ and %CO₂ ≥ 40% (Upstream, 2016; Gaffney, Cline & Associates, 2010). These fields are not at full production yet due to the difficulty of processing such high flow rate of CO₂ rich/ultra-rich NG in offshore ultra-deep water environment over 200 km from coast. On the other hand, LaBarge onshore gas field in Wyoming, USA, produces NG with 65% mol CO₂, which is processed in Riley Ridge gas treating facility and the majority of recovered CO₂ is transported and sold to EOR operators.

In Asia and Oceania there is relative absence of significant simultaneous oil and gas accumulations, i.e. most gas fields are of non-associated gas. The East Natuna (or Natuna D-Alpha) offshore gas field is the largest reservoir in Southeast Asia holding $1.3*10^{12}~\text{sm}^3$ of recoverable NG with 71% mol CO₂. Besides the ultra-high CO₂ content – implying challenges related to costly NG offshore processing via conventional technologies – the most indicated destination for the separated CO₂ is storage in aquifers, which does not present an economic motivation as the case of EOR agent. Moreover, NG exportations to market would only be economically able through subsea gas pipelines (already existent or planned) connecting East Natuna to Indonesia, Malaysia, Thailand and Singapure (OE, 2017). There are also some declining oil producing regions in South Sumatra whose fields could have extended lives with EOR provided by Natuna and other CO₂ rich NG fields in Peninsular Malaysia (%CO₂ \approx 30-65% mol) and in Sarawak (%CO₂ \approx 30-87% mol) (Darman and Harun, 2006).

8.5. CO2 REMOVAL FROM NATURAL GAS PROCESSES

The conventional technologies for CO₂ removal from CO₂ rich NG comprise: (i) Chemical Absorption (CA), (ii) Physical Absorption (PA), (iii) Membrane Permeation (MP), and (iv) Cryogenic Distillation (CD). CA comprises an absorption column with chemical solvent which is usually aqueous alkanolamines, such as MEA and MDEA, and a second column for solvent regeneration at low pressure with CO₂ as top product. Both columns have to be modeled with Reactive Vapor-Liquid Equilibrium (RVLE). The main issue of high capacity processing of CO₂ rich NG with CA is a high solvent recirculation rate and high heat duty for solvent regeneration. Moreover, CO₂ is obtained at low pressure requiring large compression units for EOR purpose (Araujo et al., 2017). PA also consists of both steps of absorption at high pressure and regeneration at low pressure, so captured CO₂ is also a low pressure stream. PA solvents have large capacity of CO₂ absorption at high CO₂ partial pressures, however, CO₂/CH₄ selectivity is rather low, implying high HC losses in the CO₂ product stream. Besides, there are also issues of high solvent recirculation rates for CO₂ rich NG. The main PA solvents for CO₂ removal are methanol, propylene carbonate and dimethyl ethers of polyethylene glycol, respectively used in RECTISOL, FLUOR and SELEXOL PA processes.

Membrane Permeation (MP) is based on different component permeances through skin-dense membranes. Polymeric membranes such as cellulose acetate membranes (CAM) are the most used for CO₂-CH₄ separation in two main configurations: Hollow-Fiber Membrane (HFM) or Spiral-Wound Membrane (SWM). MP is flexible concerning CO₂ content in the feed, however, high %CO₂ implies high MP area and high HC losses, which can be reduced by multi-stage configuration with a recycle compressor that increases power demand instead. The comparative advantages of MP are the relatively low footprint and modularity (easy scale-up). On the other hand, the permeate is a low pressure CO₂ rich stream, requiring a large compression train for EOR (Arinelli et al., 2017). MP is currently being used to capture CO₂ in offshore rigs receiving NG from Brazil Pre-Salt with %CO₂ up to 20% mol (Honeywell, 2012). Araújo et al. (2017) report a full performance comparison between CA, MP, PA and hybrid configurations for offshore processing on FPSOs (Floating, Production, Storage & Offloading platforms) of 6 MMsm³/d NG at three %CO₂ NG levels: 10%, 30% and 50%. The alternatives are evaluated according to multi-criteria performance indexes, such as power consumption, specific CO₂ emissions, specific HC loss, specific footprint and NG production. It is assumed that the heat duty for CA regeneration is met by pressurized hot water (PHW) produced in the turboshaft's Waste Heat Recovery Units (WHRU). PHW is a cheap heating utility that clearly favors CA, which is concluded as the best alternative in a hybrid MP+CA configuration, followed by pure MP. PA consistently presented poorest performances due to huge solvent recirculation and low CO₂/CH₄ selectivity.

Cryogenic distillation (CD) is based on CO₂ condensation at low temperatures, with the important advantage of producing a high pressure liquid CO₂ stream that demands less power for pumping to EOR. There are several CD variants for CO₂ removal from NG like the Ryan-Holmes and CFZ processes. The former is the basis of commercial CD plants worldwide (Holmes et al., 1983). It is based on cryogenic distillation of CO₂ avoiding the occurrence of freeze-out by adding a paraffinic solvent (such as C4+) that shifts the freeze-out border to lower temperatures. However, the Ryan-Holmes alternative usually involves three or more columns, entailing high footprint and equipment weight. The CFZ process comprises a chamber for controlled CO₂ freeze-out and melting in the middle of the CD column.

A new operation for NG processing in offshore scenarios is the supersonic separator (SS). SS consists of expanding the gas through a converging-diverging nozzle – Laval Nozzle – to supersonic velocities, achieving great temperature fall and thus promoting condensation of heavier species like C3+ HCs and water (L+W condensate). The condensing L+W mist is separated from the gas stream by centrifugal force of gas rotation imposed by fixed swirling vanes in the SS inlet. Fig. 1 sketches SS geometry with rectilinear diameter profiles. The Mach Number (Ma) describes single-phase or multiphase compressible flow along the SS: (i) flow is subsonic through the converging section (Ma < I); (ii) sonic at the nozzle throat (Ma = I); (iii) supersonic through the diverging section (Ma > I) until the normal shock front, which should be preceded by L+W condensate collectors; and (iv) post-shock subsonic flow of lean gas through a diverging diffuser. An important idiosyncrasy of SS systems is that the

supersonic compressible flow configures a metastable condition under higher discharge pressures relatively to the pressures in the diverging section. Consequently, the supersonic compressible flow gradually becomes more unstable downstream the throat, as the difference of pressure relatively to the SS outlet increases, eventually provoking the normal shock. This sudden irreversible transition breaks the supersonic flow into subsonic, sharply increasing entropy, pressure and temperature under conservation of mass, energy and momentum. Therefore, the L+W condensate formed in the SS expansion must be collected upstream the normal shock, otherwise its re-vaporization through the shock front will destroy separation. As seen in Fig. 1, the diffuser is geometrically a prolongation of the diverging section after the shock location. As the compressible flow in the diffuser is subsonic, the lean NG is further decelerated, gaining pressure and temperature until the SS discharge.

SS has been already investigated for NG WDPA (dehydration) simultaneously with HCDPA (Machado et al., 2012; and Arinelli et al., 2017), while studies on SS performing only NG HCDPA are far more common as there is no need to model Vapor-Liquid-Water Equilibrium (VLWE) along the flow path in this case (Cao and Yang, 2015; Secchi et al., 2016; Castier, 2016). As pointed out in Arinelli et al. (2017), when used for WDPA, the SS units should discharge the cold aqueous L+W condensate into a heated LTX separator to avoid hydrates. A complete and comprehensive modeling of SS and LTX operations for processing WDPA and HCDPA of raw NG feeds is provided in Arinelli et al. (2017), whereas the necessary and accessory modeling of the multiphase speed of sound in this SS model is provided in de Medeiros et al. (2017).

The main comparative advantages of SS against conventional processes – like HCDPA via Joule-Thomson Expansion (JTE) and WDPA via glycol absorption – are low footprint, modularity, better separation efficiency, lower head loss and lower power requirement for lean gas recompression for a given HCDPA; i.e. SS produces better quality NG for the same head loss or just better quality NG with lower head loss and power demand.

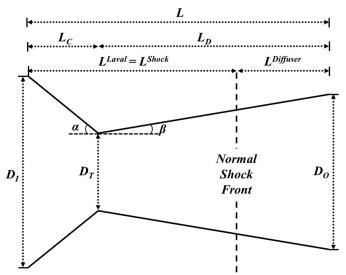


Figure 1. SS Geometric Parameters with Rectilinear Diameter Profiles

Use of SS for CO₂ abatement from NG is a new kind of SS application which was also demonstrated in Arinelli et al. (2017). In this case, NG should be previously treated in terms of WDPA (dehydration to prevent hydrates) and HCDPA, in order to favor CO₂ condensation under deep temperature fall. However, with CO₂ rich NG, CO₂ freeze-out must also be avoided to prevent plugging, i.e. the flow path inside SS should be controlled not to cross the CO₂ freeze-out border.

Arinelli et al. (2017) investigated SS for conditioning a humid CO₂ rich (44% mol) NG in terms of simultaneous WDPA and HCDPA, and, alternatively, for CO₂ removal in comparison with conventional technologies: (i) WDPA via glycol absorption; (ii) HCDPA via JTE; and (iii) CO₂ removal via MP. Process alternatives were compared in terms of technical performance and power demand via HYSYS simulation. Results showed that SS is the best alternative for WDPA+HCDPA, as both are

executed simultaneously in a single operation, hence with low footprint, producing a better quality NG with lower power demand and higher rate of NGL (Natural Gas Liquids). Regarding CO₂ removal, MP presented the best results in terms of technical performance, achieving the desired specification of 15% mol, while SS reduced CO₂ content in lean NG to 21.85% only – limited by the premise of freeze-out avoidance. Despite being inferior to MP in terms of performance, this is still considered a good result, confirming an effective CO₂ separation from CO₂ rich NG. Another advantage of SS abatement of CO₂ is that a high pressure liquid CO₂ stream is produced requiring much less power for EOR destination than MP, entailing a 30% reduction in total power demand. To simulate MP and SS operations originally not available in HYSYS palette – Unit Operation Extensions (UOE) were developed, namely, SS-UOE and MP-UOE. MP-UOE is a MP model – for both types of membrane, HFM and SWM, and both types of contact, countercurrent or parallel – based on component permeances, permeation area and log mean of the differences of partial pressures across the MP unit, where the permeances were adjusted with field data from Brazil Pre-Salt FPSOs. SS-UOE comprises a phenomenological thermodynamic model describing the flow path inside SS, including multiphase equilibrium, multiphase sound speed calculation, condensate separation and normal shock transition. SS-UOE designs the SS geometry according to Fig. 1, matching throat diameter with sonic flow and requiring the following inputs: inlet and outlet diameters, wall angles of converging and diverging sections and the Ma value just upstream the shock, Ma^{shock} . To obtain Ma along the SS path, the thermodynamic phase-equilibrium sound speed (c) is calculated by another HYSYS Unit Operation Extension PEC-UOE as shown in de Medeiros et al., (2017).

In the present work, the results of Arinelli et al. (2017) are deepened in order to appraise the innovative implementation of full offshore large-scale processing of a CO₂ ultra-rich (67%mol) NG exclusively with SS operations. The scenario is an offshore large-capacity floating hub – a former ultra-large crude carrier, ULCC – for producing ≈100,000 bbl/d of oil and processing ≈50 MMSm³/d of 67% CO₂ humid raw gas. A small part of the raw gas should be upgraded to fuel gas (FG) with ≈20% CO₂ to be burned for power production, while the remaining greater part of it should be processed to be injected into the field as EOR agent jointly with the removed CO₂ from FG production. In order to define a very compact and robust flowsheet capable of handling such huge gas flow rate without interruption and flaring schemes, the NG processing should privilege modular and compact reliable operations and avoid cumbersome, expensive, footprint intensive, weight intensive, refrigeration intensive and make-up intensive operations, such as: (i) absorption for NG dehydration (e.g. glycol absorption); (ii) absorption operations for CO₂ removal from NG (e.g. CA and PA); (iii) adsorption operations for NG dehydration and CO₂ removal from NG (e.g. molecular sieves); and (iv) distillation for CO₂ removal (e.g. CD). All these cited operations would demand prohibitively enormous footprint and equipment weight to deal with ≈50 MMSm³/d of 67% CO₂ humid raw gas. Therefore, the present application prescribes two separate SS batteries for conditioning of CO₂ ultra-rich NG regarding WDPA/HCDPA and CO₂ capture in the same process. Process alternatives are simulated considering that the hub receives multiphase oilgas-water feed from several wells, aiming at reinjection of dehydrated CO2 rich fluid for EOR and designating a fraction of the raw gas to FG, which is produced in the appropriate flow rate to supply the power required by the plant. This is a realistic scenario taking into account the huge undeveloped CO₂ rich/ultra-rich NG reserves worldwide. The gas re-injection decision eliminates the logistics of NG exportation from offshore fields in ultra-deepwaters, while stimulating oil production, the most profitable product of interest.

THE WORKING SCENARIO

A large-scale floating hub with capacity of processing ≈ 50 MMSm³/d of humid CO₂ ultra-rich NG (67% mol CO₂) and producing $\approx 100,000$ bbl/d of good grade oil ($\approx 37^{\circ}$ API) is simulated in HYSYS 8.8. The process has an initial high pressure gas/liquid separation area – HPS separator – for oil and water production, while the extracted high pressure gas from HPS is sent to the gas processing area composed of expansion and WDPA+HCDPA with SS followed by compression for reinjection, yet with segregation of part of the dehydrated gas (DHG) to FG production via CO₂ removal. Process alternatives are formed by varying three structural variables: recycle (RC) or no recycle (NR) of SS condensate to

HPS separator; expansion before SS dehydration by Joule-Thomson expansion (JT) or Turbo-Expander (TX); CO₂ removal for FG production by SS or MP. Therefore, four main process alternatives are proposed to be compared: RC+JT+SS (Base-Case); RC+TX+SS; NR+JT+SS; and RC+JT+MP. PFDs are defined per process section and described in Sec. 3, whereas Sec. 4 presents the main process alternatives. A full technical and economic analysis is carried out with the following goal attainments: CO₂ ultra-rich DHG for EOR with H_2O content less than 250 ppm, FG with $\%CO_2 \approx 20\%$ mol, maximum oil production, minimum power consumption, maximum net present value (NPV) after 20 years of operation. Sec. 5 discusses and compares the results with main conclusions in Sec. 6.

FLOWSHEET GENERAL ASSUMPTIONS

[F1] Simulation: HYSYS 8.8 with MP-UOE and SS-UOE as MP and SS units (Arinelli et al., 2017). [F2] Thermodynamic models: PR-EOS (HYSYS) in general; customized RKS-EOS model with parameters calibrated for this specific reservoir fluid only in gas/liquid separation area. [F3] Thermal approach: 10°C. [F4] Four thermal water loops for better heat recovery: CW (Cooling Water), WW (Warm Water), HW (Hot Water) and PHW (Pressurized Hot Water). [F5] Process heat source: Waste Heat Recovery Unit (WHRU) from exhaust gases of turboshafts for electric energy generation (EEG) and process gas turbines: PHW (Pressurized Hot Water) and TF (Thermal Fluid, where applicable); [F6] Refrigeration cycle (RFG) with CO₂ as refrigerant fluid is available in the range of [-25°C-0°C]. [F7] EOR fluid pressure: 450 bar. [F8] SS battery for WDPA+HCDPA: 12 SS's with LTX for L+W condensate; $Ma^{Shock} = 1.52$, $\eta^{EXP}\% = 100\%$, $D_I = 0.1$ m, $D_O = 0.08$ m, $\alpha = 12.67^\circ$, $\beta = 2.66^\circ$, $P^{feed} = 80.5$ bar, $T^{feed} \approx 45^\circ$ C. [F9] SS battery for CO₂ removal: 1 SS, no LTX, $Ma^{Shock} = 1.59$, $\eta^{EXP}\% = \eta^{COMP}\% = 100\%$, D_1 =0.12 m, D_O =0.09 m, α =15°, β =2.5°, P^{feed} =84 bar, T^{feed} ≈-22°C. [F10] MP CO₂ removal: countercurrent SW single-stage, P^{feed} ≈43 bar, T^{feed} =62°C, $P^{permeate}$ =8 bar, retentate head loss of 1 bar, maximum allowed CO₂ partial pressure of 30 bar. [F11] Main feed stream: at 120 bar and 16°C as multiphase oil+gas+water with total flow rate of 156250 kmol/h and %mol composition 40.7%H₂O, $39.7\%CO_2$, $0.154\%N_2$, $14.6\%CH_4$, $1.36\%C_2H_6$, $0.747\%C_3H_8$, $0.130\%iC_4H_{10}$, $0.291\%C_4H_{10}$ 0.142%C₅H₁₂, $0.148\%C_6H_{14}$ 0.208%C₇H₁₆, $0.094\%iC_5H_{12}$, $0.231\%C_8H_{18}$ 0.184%C₉H₂₀, $0.107\%C_{12}H_{26}$, $0.101\%C_{14}H_{30}$, $0.148\%C_{10}H_{22}$, $0.125\%C_{11}H_{24}$ $0.113\%C_{13}H_{28}$ $0.077\%C_{15}H_{32}$, $0.053\%C_{16}H_{34},\ 0.047\%C_{17}H_{36},\ 0.047\%C_{18}H_{38},\ 0.042\%C_{19}H_{40},\ 0.433\%C20+.$ This stream was defined for a BSW (Basic Sediment and Water) of 20% in volume. C20+ is a hypothetical component with 409 kg/kmol and density of 905 kg/m³, added to represent heavier HCs. [F12] Compressors: 75% adiabatically efficient with electric motor drivers if shaft power is below 13MW, otherwise, gas turbine drivers are used. [F13] Intercoolers: final gas at 45°C, head loss of 0.5 bar.

TRANSITION OF THERMODYNAMICS PACKAGES IN PFDs

Gas conditioning and compression for EOR is the main processing area of the simulated PFDs, where PR-EOS is used to describe gas behavior. All components from PR-EOS are from HYSYS library, except the hypo component C20+ detailed in [F11]. For initial gas/liquid separation area, a thermodynamic model characterized for this specific reservoir fluid was used, based in SRK-EOS. The components list of this model contains only hypo components to represent N2, CO2, HCs from C1 to C9 and HCs lumps grouping C10-C11, C12-C13, C14-C16, C17-C19, C20-C23, C24-C28, C29-C35, C36-C45, C46+, H2O and H2S, in order to describe the fluid's experimental phase behavior data. The transition between thermodynamic packages is executed in the borderline of gas/liquid separation and gas processing areas for the extracted gas streams and NG condensate recycle from SS dehydration. Mole fractions are transferred according to respective components from both packages, respecting gas molecular weight, density and HCDP. In transition from the customized model to PR-EOS, water saturation prediction is lower, so the gas streams are saturated for PR-EOS after transition.

LOOPS OF THERMAL UTILIES

Three water cycles are proposed to cool process streams down to 45°C, recovering heat duty and being available for use in the process as hot fluid: CW (temperature range: 35°C-45°C), WW (temperature range: 35°C-80°C), and HW (temperature range: 35°C-110°C). All heat duties not allocated in the process are sent to sink, consisting of a stainless steel plate heat exchanger with Sea Water (SW, temperature range: 25°C-35°C) to cool down the water streams.

Another source of heat duty is the WHRU of EEG turboshafts and process gas turbines. Two hot fluids can be produced in this unit: PHW (at 20 bar, temperature range: 110°C-210°C) and Thermal Fluid (TF) consisting of hot oil (temperature range: 220°C-380°C). TF is only used in process alternative RC+TX+SS, where NG is intensively heated upstream the TX to enhance power production in the gas

RFG cycle with CO2 is used in all cases with SS for CO2 capture, since extremely low temperature is required upstream SS for significant CO2 condensation. Evaporator temperature is -25°C and condenser temperature is 0°C, with thermal approach of 5°C. Condenser duty is supplied by passing the refrigerant through a serpentine at the top of the LTX, exchanging heat with the cold L+W stream from SS.

ECONOMIC PARAMETERS AND ASSUMPTIONS

Economic analysis is handled with the module costing technique, after equipment sizing. This methodology states that Fixed Capital Investment (FCI) can be estimated from process PFD by sizing main equipment and then calculating each installed cost (Granjo and Oliveira, 2015). Albeit an expected accuracy between -20% and +40%, this kind of preliminary study is useful for a comparative analysis (Turton et al., 2009), which is the aim of this paper. Main calculations are performed via CAPCOST, a spreadsheet tool developed by Turton et al., (2009).

FCI is estimated considering a base bare module cost (C^0_{BM}) in a reference condition, which is corrected with several factors associated to specific equipment type, pressure and material (F_{BM}) to calculate the bare module cost ($C_{BM}=C_{BM}^0*F_{BM}$) under installation conditions. Besides the bare module cost of each equipment, FCI has the contribution of contingency costs (C_{CF}), added to cover unexpected expenses related to data uncertainty. C_{CF} are estimated to be 18% of the bare module cost of equipment $(C_{CF}=C_{BM}*0.18)$. There is also a third important factor, which is the auxiliary facility costs (C_{AF}) , that includes items such as land purchase, off-sites and utility systems to the process, and it is assumed to be 50% of the bare module cost at reference condition (C^0_{BM}). Thus, for onshore process, FCI is obtained in CAPCOST via Eq. (1), where N_{EQ} is the number of equipments. Values of C^0_{BM} for several equipments are defined by Turton et al. (2009) and can be updated in CAPCOST using the Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). In this paper, CEPCI from September 2015 was used: 550.3 (Chemical Engineering, 2016).

$$FCI^{CAPCOST} = 1.18 * \sum_{i=1}^{N_{EQ}} C_{BMi} + 0.5 * \sum_{i=1}^{N_{EQ}} C^{\theta}_{BMi}$$
 (1)

However, module cost prediction by CAPCOST is under capacity limitations that in some cases are below the required capacities of this work. Therefore, an extrapolation procedure was adopted considering the capacity limitation of each equipment type: the Six-Tenth Rule, recommended by Turton et al. (2009). This rule states that equipment FCI must be extrapolated proportionally to the ratio of required and limited capacities by an exponent of 6/10. The capacity aspect for each equipment type is different, so Eqs. (2a) to (2c) describe the procedure for different equipment. Considering that installation costs for offshore processing must be higher than onshore counterpart, an offshore factor is applied to correct onshore FCI estimated by CAPCOST. This factor is usually between 1.5-2.5 (Rech, 2012), thus the value of 2.2 was selected, as shown in Eq. (2d). However, for separation vessels, this offshore FCI correction was not adopted, since vessels are installed in shipyards without any special structure or procedure that could imply extra costs relative to onshore installations.

$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{POWER}{POWER^{LIMIT}}\right)^{6/10} \begin{cases} Compressor \\ Gas Turbine \\ Electrical Driver \\ Pump \end{cases}$$
(2a)

$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{AREA}{AREA^{LIMIT}}\right)^{6/10}$$
 {Heat Exchanger} (2b)

$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{AREA}{AREA^{LIMIT}}\right)^{6/10} \qquad \{Heat \ Exchanger$$
 (2b)
$$FCI = FCI^{LIMIT} * \left(\frac{VOLUME}{VOLUME^{LIMIT}}\right)^{6/10} \qquad \{Separation \ Vessels$$
 (2c)

$$FCI^{FPSO} = 2.2 * FCI \tag{2d}$$

Besides FCI, CAPCOST spreadsheet also estimates the annual Cost of Manufacturing (COM) with Eq. (3), where C_{OL} is cost of labor, C_{RM} is cost of raw material, C_{UT} is cost of utilities, and C_{WT} is cost of waste treatments. Granjo and Oliveira (2015) explain the innumerous factors of Eq. (3) as an estimation of the sum of direct costs (such as chemical materials, utilities, royalties, labor fees, maintenance), fixed costs (such as overheads, storage, local taxes, insurances, packaging) and general expenses (such as administrative costs, distribution and selling, R&D).

$$COM = 0.18 \times FCI + 2.73 \times C_{OL} + 1.23 \times (C_{RM} + C_{UT} + C_{WT})$$
(3)

The Gross Annual Profit (GAP), the Annual Profit (AP) and the Net Present Value (NPV) are calculated by Eqs. (4a) to (4c), where REV is the sum of products revenue, ITR is the income tax rate, DEPR is the annual depreciation, N is the horizon in years of economic analysis and i is the interest rate.

$$GAP = REV - COM (4a)$$

$$AP = \begin{cases} GAP - (ITR / 100) \times (GAP - DEPR) & \{GAP > DEPR \\ GAP & \{GAP \le DEPR \end{cases}$$
 (4b)

$$GAP = REV - COM$$

$$AP = \begin{cases} GAP - (ITR/100) \times (GAP - DEPR) & \{GAP > DEPR \\ GAP & \{GAP \le DEPR \end{cases}$$

$$NPV = -\left(0.2 + \frac{0.3}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)} + \frac{0.5}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)^{2}}\right) * FCI^{FPSO} + \left\{\sum_{k=3}^{N} \frac{AP}{\left(1 + \frac{i}{100}\right)^{k}}\right\}$$

$$(4a)$$

$$(4b)$$

$$(4b)$$

$$(4c)$$

Revenues are considered with three contributions: (i) FG production sold to the hub itself for EEG, hence it is equal to C_{UT} ; (ii) CO₂ ultra-rich DHG for EOR injection, which boosts oil production and gives indirect profit; and (iii) incremental oil production relatively to the lowest oil production case. Economic assumptions and parameters are summarized in the following. [E1] Design pressures of vessels 15% above operation pressures, rounding up to the closest multiple of 10. [E2] Onshore MP skid FCI of 500 USD/m2SWM (Merkel et al., 2012). [E3] Offshore FCI correction factor of 2.2 relatively to onshore FCI estimated by CAPCOST and extrapolated to operational capacities, excepting separation vessels. [E4] Turboshafts of 28MW for EEG with power output of 161.4 MW/MMSm³/d FG (%CO₂≈20%). [E5] FCI for EEG calculated by integer number of 28 MW turboshafts to supply the process EE demand; turboshafts represented in CAPCOST by axial gas turbine of 28MW + EE generator of 28MW with one spare. [E6] FCI of SS and LTX extrapolated from onshore FCI informed by Machado et al. (2012) for gas capacity of 6MMSm³/d. [E7] Value of produced oil: 45 USD/bbl. [E8] Value of produced FG: 3.2 USD/MMBTU (Investing.com, 2017). [E9] Value of injected CO₂ ultra-rich DHG: 1 bbl of oil per ton injected (45 USD/t injected). [E10] Thermal fluids have no cost (SW, CW, WW, HW, PHW and TF), thus the only C_{UT} is FG consumed for EEG. [E11] Raw NG has no cost. [E12] C_{RM} for MP replacement: 20% of MP area per year with a cost of 200 USD/m²SWM (FONTE). [E13] Project horizon (N) of 20 years under invariant feed and process conditions, sufficient for initial comparison of alternatives. [E14] Three years of construction with annual investment allocation of 20%, 30% and 50%. [E15] Annual interest rate of 10%. [E16] Annual FCI depreciation rate of 10%. [E16] Operational hours per year: 8000 h. [E17] Working capital: 5% of FCI included in Eq. (1). [E17] ITR: 34%. [E18] CEPCI: 550.3 (Sept. 2015, Chemical Engineering, 2016).

SUB-FLOWSHEET DESCRIPTION

The FPSO process is divided into five sections: (i) Oil/Gas/Water Separation; (ii) NG Expansion; (iii) NG Dehydration; (iv) FG Production; and (v) Compression/Pumping for EOR. The 2nd and 4th sections have two process options each, totaling seven sub-flowsheets PFD A to PFD G to be considered. As NG processing usually comprises several compression steps, the basic arrangement of compressor, intercooler and knock-out vessel is compacted as a compressor module for representation in PFDs as in Fig. 2. In each compressor module, the type of driver is specified as Electric Driver (ED), Gas Turbine (GT) or NG Turbo-Expander (TX); and the exiting hot water available for heat recovery is identified as CW, WW or HW.

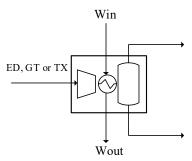


Figure 2. Basic Compressor Module: Compressor-Intercooler-Vessel.

PFD A - Oil/Gas/Water Separation

The first section separates oil/gas/water in three separators in Fig. 3: (i) High Pressure Separator (HPS), carrying out three-phase oil/gas/water split; (ii) Medium Pressure Separator (MPS), a two-phase oil/gas separator; and (iii) Low Pressure Separator (LPS), a two-phase oil/gas separator. The multiphase riser feed from wells arrives at 120.5 bar and 16°C, passing first through heating to 30°C to avoid hydrates. It then enters the HPS, where water is collected, while the gas – HPS GAS – follows to conditioning. The HPS oil is expanded to 20 bar and heated to 90°C, producing a second gas in the MPS. MPS oil goes to new expansion to 1.8 bar, producing a third gas stream in the LPS. The gas streams from LPS and MPS are compressed to 80 bar in a Vapor Recompression Unit (VRU) with 4 compression stages, while the stabilized oil stream is cooled with cold oil from HPS.

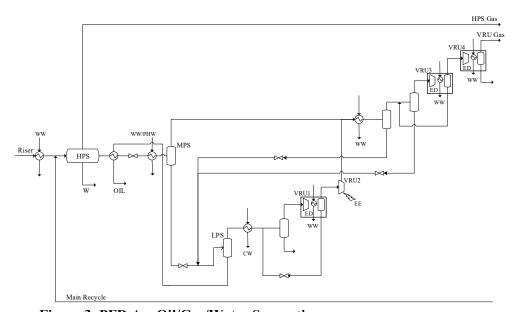


Figure 3. PFD A – Oil/Gas/Water Separation.

PFD B - Main NG Expansion via JT Valve

HPS Gas is expanded to 80 bar, a good SS operating pressure. In PFD B (Fig. 4), this expansion occurs through a JT valve after previous heating to 65.5°C to avoid hydrates downstream the valve. VRU Gas is then mixed with the expanded HPS Gas and sent to the next conditioning section.

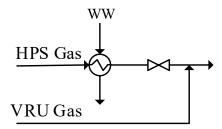


Figure 4. PFD B – Main NG Expansion via JT Valve

PFD C – Main NG Expansion via TX

PFD C is an alternative to PFD B concerning NG expansion in Fig. 5. Since HPS Gas has to be expanded to 80 bar for adequate SS operation, power could be obtained via a Turbo-Expander (TX). As TX power is proportional to inlet absolute temperature, in this case HPS Gas is heated to 350°C upstream the TX via serial heating contacts with HW, PHW and TF. After expansion, NG is still hot, at \approx 323°C, so it is cooled down to 45°C via serial heat recovery contacts with PHW and HW in Sec. 2.3.

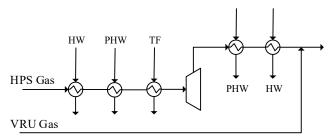


Figure 5. PFD C - Main NG Expansion via TX.

PFD D - NG WDPA and HCDPA via SS+LTX

Fig. 6 shows the WDPA+HCDPA scheme with a SS battery and a single LTX separator to collect all L+W condensates from SS's (Arinelli et al., 2017). The LTX is heated to keep its bottom temperature above 20°C to avoid solid hydrates; consequently, there is a top Slip Gas that results after direct contact with the incoming cold L+W condensate. The SS battery is fed with the mixing of NG streams VRU GAS and HPS GAS in PFDs B and C, which first passes through a flash vessel to extract any possible condensate. The SS battery has 12 SS units to treat this NG stream, reducing its water content from \approx 2700 ppm to \approx 100 ppm and adjusting its HCDP to -17°C at 54 bar. The lean gas from the SS battery is mixed with the small Slip Gas from LTX creating the Dehydrated Gas (DHG) stream which follows to the next sections.

In the majority of process alternatives, PFD E demands a CO₂ refrigeration cycle (RFG) absorbing heat at -25°C to cool its SS feed to -20°C. Therefore the heat demand of LTX offers an excellent cold heat sink to the RFG condenser at the LTX top which corresponds to the cold L+W condensate at -17°C, lowering the RFG power consumption and its *FCI*. The liquid streams removed from the flash and from the LTX are mixed and recycled to PFD A (in cases with recycle). In the process alternative with no recycle, L+W condensate from LTX passes first through a Liquid/Liquid Separator – LLS, to remove water, while the HC condensate is sent along with the flash liquid to the EOR pump in PFD G.

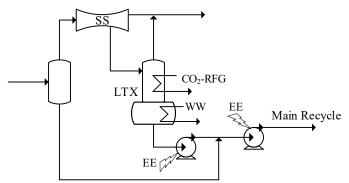


Figure 6. PFD D - NG WDPA and HCDPA via SS+LTX

PFD E - FG Production via SS

Only a small amount of DHG from PFD D is sent to CO_2 removal for producing the required FG \approx 20% CO_2 for EEG and GT compressor drives. PFD E in Fig. 7 applies SS for CO_2 removal, based in a previous work of 45% CO_2 NG (Arinelli et al., 2017). Therefore, first the CO_2 ultra-rich DHG stream is cooled to -20°C via heat integration exchangers and RFG cycle with CO_2 as refrigerant at -25°C. At \approx 50 bar and -20°C, a CO_2 liquid phase is formed, reducing % CO_2 in the gas phase from \approx 70% to \approx 45%. The liquid CO_2 stream is expanded 10 bar in order to allow heat integration with upstream and reduce RFG demand. After heat integration, this stream is totally vaporized, hence it is compressed and sent to Main Compression for injection in PFD G. DHG now with \approx 45% of CO_2 is compressed and refrigerated so it can be treated in SS at 84 bar and -22°C to reduce CO_2 content to \approx 20%, similarly to the simulations presented by Arinelli et al. (2017). SS outlet gas (FG) and CO_2 rich condensate cool the SS feed in PFD E. After heat integration, the CO_2 rich condensate is partially vaporized, so the gas phase (GCO2) is compressed and sent to Main Compression in PFD G, while the liquid portion (LCO2) is pumped directly to the injection pump suction.

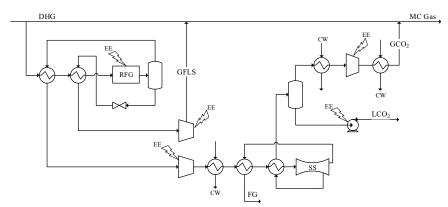


Figure 7. PFD E – FG Production via SS.

PFD F - FG Production via MP

This is the classical FPSO way for CO₂ removal, therefore PFD F is alternative to PFD E, adopting MP for CO₂ capture instead of SS, as depicted in Fig. 8. Firstly, the DHG stream from SS WDPA+HCDPA must have its pressure adjusted by valve expansion considering the maximum allowable CO₂ partial pressure from [F10]. It is then heated to 62°C and treated in a single MP-SWM stage, where the retentate product is FG with 20%mol CO₂. The permeate is a gaseous CO₂ stream at 8 bar, requiring two compressor stages to be sent to Main Compression for EOR in PFD G.

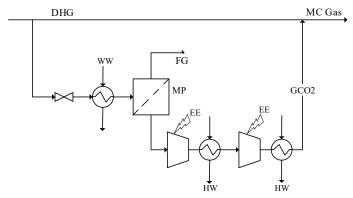


Figure 8. PFD F – FG Production via MP.

PFD G – Compression and Pumping for EOR

This last section is shown in Fig. 9. PFD G comprises Main Compression of DHG and gaseous CO_2 streams from PFDs E/F. The Main Compressor is a heavy machine with two stages on a common axis which have to compress a mammoth flow rate of \approx 43 MMsm³/d to 240 bar. The immense power of Main Compressor surpasses the After cooling to 45°C, the compressed stream is 100% liquid, so it is mixed with liquids from other sections (LCO2 or LIQ) and sent to Injection Pump, achieving 450 bar for EOR.

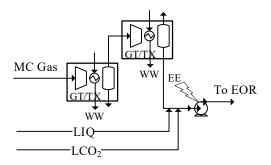


Figure 9. PFD G – Compression and Pumping for EOR.

SELECTED PROCESS ALTERNATIVES FOR ANALYISIS

Four process alternatives are assembled with PFDs A+B/C+D+E/F+G, by choosing: (i) PFD B or PFD C for expanding HPS Gas; (ii) PFD E or PFD F for CO₂ capture; and (iii) recycling or not recycling liquids and SS condensate from PFD D to PFD A. The Base-Case is created by selecting PFDs A, B, D, E and G, with recycle, resulting process alternative RC+JT+SS in Fig. 10a with its PFD connections and thermal utilities CW, WW, HW, PHW and TF produced or allocated, where applicable.

The 1st variant derives from Base-Case by replacing the JT expansion (PFD B) by TX to convert heat into power (PFD C), leading to alternative RC+TX+SS in Fig. 10b. The gain with RC+TX+SS is a lesser power consumption of the hub, despite using a more complex PFD than Base-Case. Thus, economic analysis is crucial to unveil overall gain/loss.

The 2nd variant of Base-Case abandon the condensate recycle from PFD D (LTX) to PFD A, returning this liquid directly to EOR, leading to NR+JT+SS alternative in Fig. 10c. In this case, the L+W condensate from LTX passes through a LLS to collect water, sending only the CO₂+HC condensate (LIQ) to injection. Eliminating recycle would be positive to PFDs A, B/C and D in terms of volume processed and hence reduction of equipment size and/or power consumption. However, recycling L+W is positive to produce oil, which is the economically interesting product. Thus, the economic analysis unveils if the reduction in *FCI/COM* of PFDs A, B/C and D will be worth the lower oil production in the project horizon.

The 3rd variant of Base-Case arises by replacing CO₂ removal via SS (PFD E) by CO₂ removal via MP (PFD F), leading to alternative RC+JT+MP in Fig. 10d. PFD F is apparently simpler than PFD E, however, the low pressure CO₂ rich permeate from MP requires a non-negligible CO₂ compression train in PFD F, while the CO₂ effluents from PFD E are at high pressures and partially liquefied. Again, the economic analysis unveils the best long term alternative.

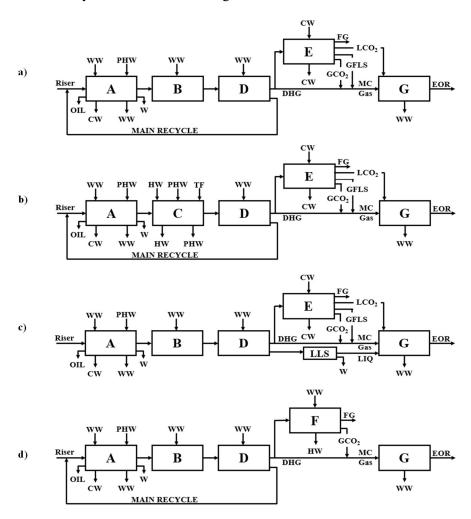


Figure 10. Process Alternatives: a) RC+JT+SS, b) RC+TX+SS, c) NR+JT+SS, d)RC+JT+MP.

RESULTS AND DISCUSSION

Base-Case: RC+JT+SS

The Base-Case comprises one SS battery to condition the NG stream in terms of WDPA+HCDPA, followed by a second SS unit for CO₂ removal to produce FG. In terms of production, the RC+JT+SS alternative produced almost 123000 bbl/d of oil 37.91° API, with %mol composition of: 0.64%CO₂, 0.05%CH₄, 0.09%C₂H₆, 0.46%C₃H₈, 0.37%iC₄H₁₀, 1.64%nC₄H₁₀, 1.88%iC₅H₁₂, 3.71%nC₅H₁₂, 5.80%C₆H₁₄, 8.80%C₇H₁₆, 10.10%C₈H₁₈, 8.18%C₉H₂₀, 7.35%C₁₀H₂₂, 4.90%C₁₁H₂₄, 5.93%C₁₂H₂₆, 3.96%C₁₃H₂₈, 5.21%C₁₄H₃₀, 3.13%C₁₅H₃₂, 2.08%C₁₆H₃₄, 3.25%C₁₇H₃₆, 1.95%C₁₈H₃₈, 1.30%C₁₉H₄₀, 19.21%C₂₀₊, 18.93 ppm H₂O and 4.21 ppm H₂S. The FG stream is produced according to the hub power demand, and its composition and conditions for the Base-Case are shown in Table 1.

Feed, gas product and condensate of both SS units, as well as final EOR stream are also depicted in Table 1. The first SS unit is responsible for reducing water content in NG from saturation to 95.90 ppm and %C3+ from 4.83% to 2.15%. The two-phase L+W condensate from SS is sent to LTX to increase

its temperature to 20°C and thus prevent hydrate formation. Since no gas phase was formed at the LTX in this case, the two-phase L+W at 20°C from the LTX bottom has the same composition as the SS L+W stream. The second SS unit captures CO_2 from NG into a CO_2 rich condensate with $%CO_2 > 85\%$. The gas product corresponds to the FG stream, achieving $%CO_2 \approx 22\%$, ready to be used as fuel for power generation in turboshafts. The EOR stream is the sum of the main CO_2 ultra-rich NG stream and the CO_2 streams extracted in the CO_2 removal section, resulting in a final stream with $%CO_2 > 70\%$ and 98.39 ppm of water.

The SS design parameters and results obtained by SS-UOE for the two SS units are exhibited in Table 2. The molar flow rate of NG in the second SS unit is lower due to the production of only the required FG flow rate for power generation, while the main gas stream is extremely higher, demanding a larger SS unit for WDP/HCDPA composed of 12 parallel SS devices. The SS inlet composition for CO_2 removal is also different from the main NG stream, since it is refrigerated, promoting CO_2 condensation and phase separation in a flash vessel, upstream the SS CO_2 capture. This pre-removal of CO_2 , reducing its content in NG from $\approx 68\%$ to $\approx 45\%$ is what enables SS application to decrease $\% CO_2$ in FG to $\approx 22\%$ without the occurrence of freeze-out. Figs. 11 and 12 display the SS path in plane Px T with respective feed and product envelopes for both SS units. In Fig. 11 the WDP curve is also present, which clearly shows that as soon as the NG enters the SS device and is expanded heavier HC's start condensing, with later water condensation when the WDP curve is reached by the SS path. Just before the shock, the liquid phase formed is removed, generating the slender lean NG envelope. In Fig. 12 there is no WDP curve, since the NG is already dehydrated. In this case, the feed stream is close to its critical point, and it enters the SS in a more vertical isentropic expansion. The minimum temperature reached inside the SS is 212 K, at 21.7 bar, enough to condensate $\approx 69.7\%$ of feed CO_2 .

The power demand of the hub gas processing plant in the Base-Case is 167.2 MW. Thus $1.3 \text{ MMSm}^3/\text{d}$ of FG with $\%CO2\approx22\%$ is produced, enough to supply the whole hub EEG and GT drivers. The main power demanding units are the Main Compressor and the Injection Pump, representing about 58.4% and 26.1% of total power, respectively. Regarding the economic analysis, the *FCI* obtained for the RC+JT+SS alternative via the methodology described in Sec. 2.4 is 925 million USD. The net Annual Profit (AP) is ≈939 million USD per year, leading to a NPV of +5234 MM USD after 20 years of operation.

Table 1. Main Streams in the Base-Case of the Processing Hub of CO₂ Ultra-Rich NG

System		H	PS		Oil	VRU			SS				SS			ain	EOR
System									+ <i>HCDP</i> A			CO ₂ I	Removal		Сотр	pressor	
Stream	Riser	Main Recycle	HPS Water	HPS Gas	Final Oil	VRU Gas	Feed	Gas SS	L+W SS	L+W LTX	Feed	FG	GCO2	LCO2	DHG	MC Gas	Final Fluid
T(°C)	30.0	36.4	32.5	32.5	42.5	45.0	46.3	37.7	-17.0	20.0	-22.0	35.0	45.0	16.3	37.7	38.0	80.2
P(bar)	120.0	120.0	120.0	120.0	1.30	80.50	80.50	53.74	53.74	53.74	84.00	36.08	53.74	240.0	53.74	53.74	450.00
$MMsm^3/d$	90.15	8.31	36.76	52.24	2.00	7.44	56.68	51.39	5.29	5.29	2.07	1.30	0.63	0.14	42.71	49.96	50.09
%Vapor	53.20	0.00	0.00	100	0.00	100	100	100	0.00	0.00	100	100	100	0.00	100	100	0.00
%CO ₂	39.72	54.39	0.13	67.31	0.64	68.51	68.52	69.57	58.39	58.39	45.34	21.85	83.50	92.90	69.57	70.74	70.80
%CH₄	14.59	6.91	0.00	23.55	0.05	19.12	23.70	25.60	5.20	5.20	51.02	74.73	12.59	2.62	25.60	24.38	24.32
$%C_2H_6$	1.36	2.76	0.00	2.34	0.09	3.15	2.43	2.39	2.85	2.85	2.18	2.06	2.52	1.74	2.39	2.40	2.40
$%C_{3}H_{8}$	0.75	4.81	0.00	1.62	0.46	2.89	1.69	1.29	5.55	5.55	0.59	0.25	1.04	1.67	1.29	1.32	1.32
%i-C ₄ H ₁₀	0.13	1.97	0.00	0.41	0.37	0.80	0.41	0.21	2.32	2.32	0.06	0.01	0.10	0.29	0.21	0.22	0.22
$%C_{4}H_{10}$	0.29	6.04	0.00	1.08	1.64	2.25	1.06	0.44	7.07	7.07	0.09	0.01	0.14	0.57	0.44	0.46	0.46
$\%i$ - C_5H_{12}	0.09	3.25	0.00	0.47	1.88	0.91	0.42	0.09	3.60	3.60	0.01	0.00	0.01	0.09	0.09	0.09	0.09
$%C_5H_{12}$	0.14	5.09	0.00	0.72	3.71	1.32	0.60	0.10	5.47	5.47	0.01	0.00	0.01	0.08	0.10	0.10	0.10
$%C_{6}H_{14}$	0.15	3.67	0.00	0.53	5.80	0.51	0.32	0.02	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02	0.02
$%C_{7}H_{16}$	0.21	2.41	0.00	0.37	8.81	0.09	0.16	0.00	1.65	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_8H_{18}$	0.23	2.12	0.00	0.33	10.10	0.02	0.10	0.00	1.03	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{9}H_{20}$	0.18	1.38	0.00	0.22	8.18	0.00	0.04	0.00	0.44	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{10}H_{22}$	0.16	0.97	0.00	0.15	7.35	0.00	0.02	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{11}H_{24}$	0.11	0.65	0.00	0.10	4.90	0.00	0.01	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{12}H_{26}$	0.13	0.53	0.00	0.08	5.93	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{13}H_{28}$	0.09	0.35	0.00	0.06	3.96	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{14}H_{30}$	0.12	0.28	0.00	0.04	5.21	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{15}H_{32}$	0.07	0.17	0.00	0.03	3.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{16}H_{34}$	0.05	0.11	0.00	0.02	2.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{17}H_{36}$	0.07	0.09	0.00	0.01	3.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{18}H_{38}$	0.04	0.05	0.00	0.01	1.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{19}H_{40}$	0.03	0.12	0.00	0.02	1.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{20+}$	0.43	0.01	0.00	0.00	19.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\%N_2$	0.15	0.03	0.00	0.25	0.00	0.12	0.25	0.27	0.02	0.02	0.71	1.09	0.07	0.01	0.27	0.25	0.25
ppm H ₂ S	29.65	81.91	0.00	51.57	4.21	85.63	55.08	51.61	88.83	88.83	28.56	12.57	52.34	70.94	51.61	52.57	52.52
ppm H ₂ O		18396		2584	18.93	2972	2666	95.90	27651	27651	7.93	0.06	6.58	88.66	95.90	98.41	98.39
$%H_{2}O$	40.70	1.84	99.87			0.297	0.267		2.765	2.765							

Table 1. Conditions of Main Streams in the Gas Processing Plant

Table 1. Co			P/HCDP.			SS CO ₂		EOR
Stream	Feed	Gas	L+W SS	L+W LTX	Feed	G-SS	L-SS	Final
T(°C)	46.28	37.73	-17.01	20.00	-22.00	-28.55	-61.24	80.20
P(bar)	80.50	53.74	53.74	53.74	84.00	36.58	36.58	450.00
$MMsm^3/d$	56.68	51.39	5.29	5.29	2.07	1.30	0.77	50.09
%CO ₂	68.52	69.57	58.39	58.39	45.34	21.85	85.18	70.80
%СH4	23.70	25.60	5.20	5.20	51.02	74.73	10.81	24.32
$%C_2H_6$	2.43	2.39	2.85	2.85	2.18	2.06	2.38	2.40
$%C_{3}H_{8}$	1.69	1.29	5.55	5.55	0.59	0.25	1.16	1.32
$\%i$ - C_4H_{10}	0.41	0.21	2.32	2.32	0.06	0.01	0.13	0.22
$%C_{4}H_{10}$	1.06	0.44	7.07	7.07	0.09	0.01	0.22	0.46
$\%i$ - C_5H_{12}	0.42	0.09	3.60	3.60	0.01	0.00	0.03	0.09
$%C_5H_{12}$	0.60	0.10	5.47	5.47	0.01	0.00	0.02	0.10
$%C_{6}H_{14}$	0.32	0.02	3.28	3.28	0.00	0.00	0.00	0.02
$%C_{7}H_{16}$	0.16	0.00	1.65	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_8H_{18}$	0.10	0.00	1.03	1.03	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{9}H_{20}$	0.04	0.00	0.44	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{10}H_{22}$	0.02	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{11}H_{24}$	0.01	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
$%C_{12}H_{26}$	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
$\%N_2$	0.25	0.27	0.02	0.02	0.71	1.09	0.06	0.25
ppm H ₂ S	55.08	51.61	88.83	88.83	28.56	12.57	55.67	52.52
ppm H ₂ O	2666	95.90	27651	27651	7.93	0.06	21.27	98.39

Table 2. SS-UOE Design Parameters and Results

Specified	WDPA	CO_2	Calculated	WDPA	CO_2
Items	<i>HCDPA</i>	Capture	by SS-UOE	<i>HCDPA</i>	Capture
No.of SS	12	1	$D_T(m)$	0.0662	0.03573
$D_I(m)$	0.10	0.08	$L_C(m)$	0.0752	0.1573
$D_O(m)$	0.12	0.09	$L_D(m)$	0.1486	0.6219
$\alpha(^{o})$	12.67	15	L(m)	0.2238	0.7792
$\beta(^{o})$	2.66	2.5	$L^{Shock}(m)$	0.1596	0.2560
Ma^{Shock}	1.52	1.6	$L^{Diff}(m)$	0.0642	0.5232
$\eta^{EXP}\%$	100	100	$P_{BS}(bar)$	25.60	21.70
$\eta^{CMP}\%$	100	100	$T_{BS}(^{o}C)$	-16.78	-61.10
$P^{Feed}(bar)$	80.5	84.0	Ma_{BS}	1.3114*	0.9651^{*+}
$T^{Feed}(^{o}C)$	45	-22	$P^{Discharge}(bar)$	53.74	36.58
$MMsm^3/d$	56.7	2.07	$T^{Discharge}(^{\circ}C)$	37.73	-28.55

$\%C3^{+Feed}$	4.83%	0.75%	%Condensate	9.33%	37.10%
$ppmH_2O^{Feed}$	2666	7.93	$REC\%CO_2$	7.95%	69.69%
$^{6}CO_{2}^{Feed}$	68.52%	45.34%	%P Recovery	66.76%	43.55%

^{*}After condensate withdrawal *Normal shock does not occur

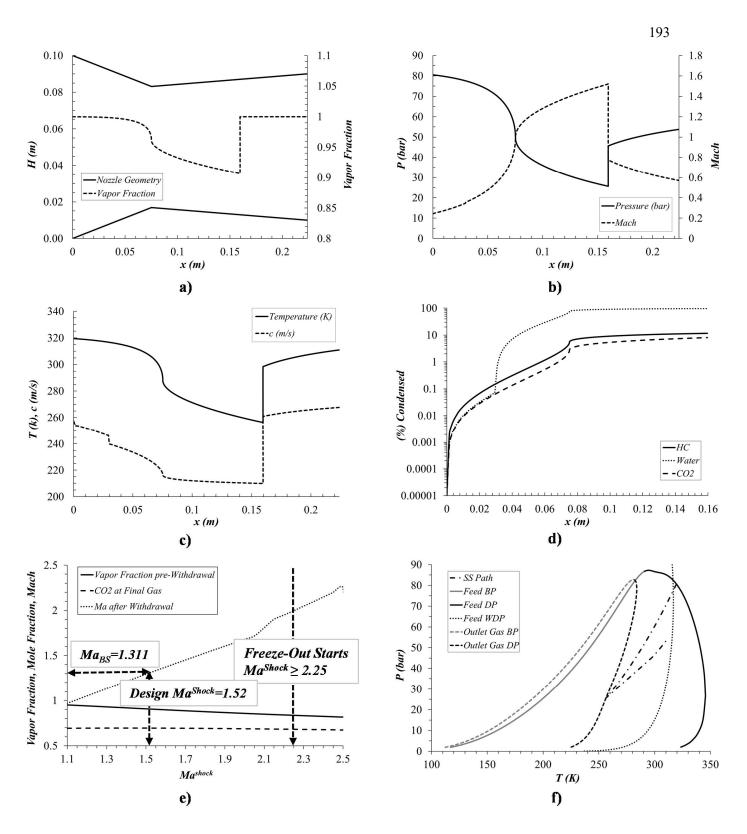


Figure 11. SS Path in Plane *P x T* for WDPA+HCDPA SS in Base-Case: Feed VLE Envelope, Feed WDP and Product VLE Envelope.

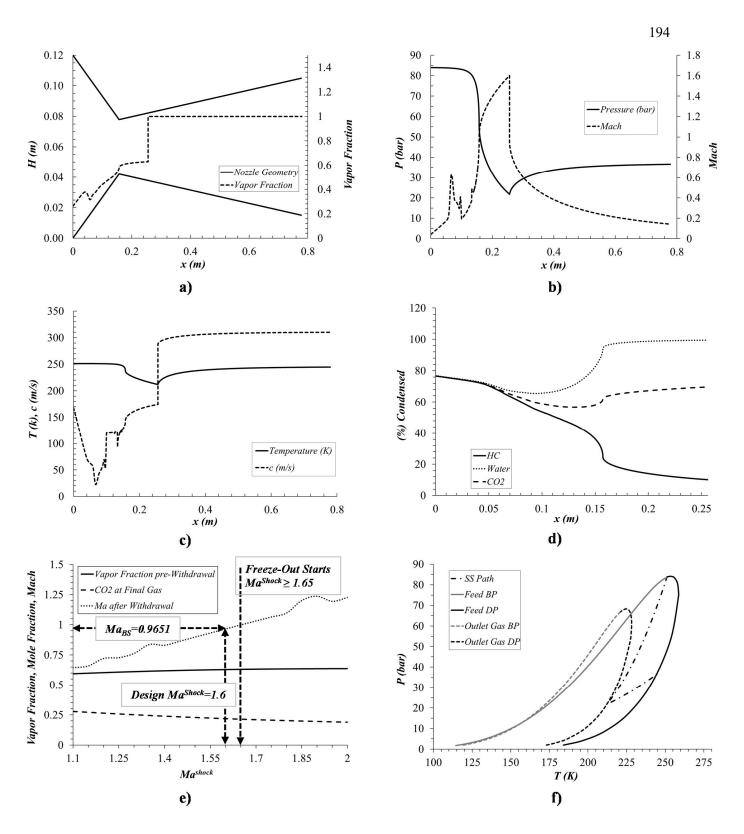


Figure 12. SS Path in Plane *Px T* for CO₂ Capture SS in Base-Case: Feed and Product VLE Envelopes.

COMPARISON OF PROCESS ALTERNATIVES

The four alternatives RC+JT+SS, RC+TX+SS, NR+JT+SS and RC+JT+MP are compared in terms of oil production, final water content (in EOR fluid), power demand and capital investment (FCI) in Fig. 13. All comparisons remarked from now on are made upon the Base-Case (RC+JT+SS) results, unless stated otherwise. Despite the lower FCI (-8.56%) and second lowest power demand (-11.92%), the NR+JT+SS alternative presents the lowest oil production – a relevant decrease of 18.16% – as well as an increase in water content for injection (+172%). These results are related to the elimination of the LTX condensate recycle. The addition of LLS separator to remove water from this stream followed by pumping of LIQ to injection increases significantly the H₂O ppm for EOR, raising the risk of hydrate formation during injection in wells. Although the higher gas circulation rate between PFDs A and D (+9.35% concerning the non-recycle case), and consequently the burden of equipment dimensions and power demand for compression, the recycle of condensate also contributes as in increment in oil production, which is the product of interest and main source of the hub revenue. Therefore, the decreases in power demand and capital investment brought by the eradication of condensate recycle are considered negligible in the face of lower oil production and higher H₂O ppm.

On the other hand, the three recycle cases present almost no variation in these two aspects; the main differences are noted in power demand and FCI. Despite the reduction in power demand promoted by the use of TX (-21.18%), producing power and thus abating part of the plant requirements, the RC+TX+SS case exhibits an increase in FCI (+3.53%). Fig. 13(d) shows that the investment in TX is compensated by the reduction in compressors+drivers investment, however, there is an increase in heat exchangers FCI, which explains the higher total FCI. In this alternative, heat exchangers are added to heat the gas to a higher temperature in order to enhance power production in TX and then recover heat duty as PHW/HW. These heat exchangers are large due to high gas flow rate and high temperature (350°C), so the increase in FCI is significant.

Concerning the use of MP instead of SS to capture CO₂, Fig. 13 shows that this case presents a slight increase in power demand (+4.99%) and in FCI (+2.14%), mainly explained by the huge CO₂ compressors for the low-pressure CO₂ permeate, with almost no variation in oil production and EOR water content. Therefore, the SS application for CO₂ removal is considered a better alternative than MP.

Fig. 14 depicts thermal utilities cycles for each case. In all cases the heat recovery in EEG and in the process are enough to supply heat duty for the process, hence completely dismissing the need of electric energy for heating. Therefore, the strategy of thermal utilities cycle is crucial to reduce energy consumption in the hub for such enormous circulation rates.

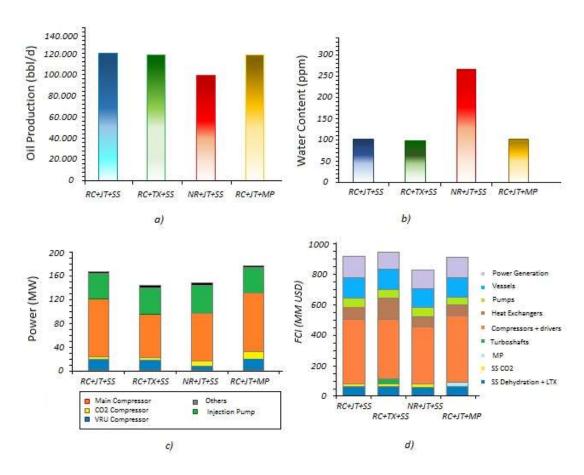


Figure 13. Alternatives Comparison: (a) Oil production; (b) Water Content in EOR Fluid; (c) Power Demand; and (d) Fixed Capital Investment (FCI).

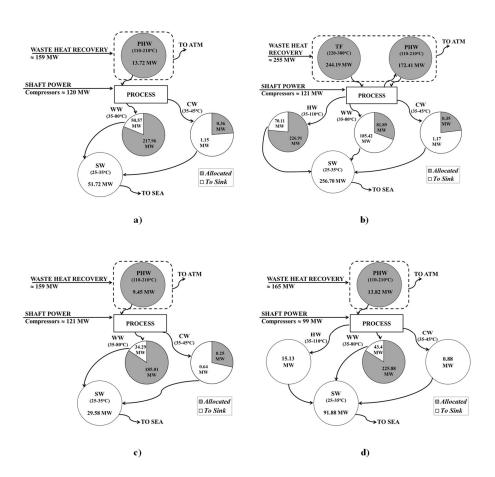


Figure 14. Water and Thermal Fluid Cycles: (a) RC+JT+SS; (b) RC+TX+SS; (c) NR+JT+SS; and (d) RC+JT+MP.

Finally, Fig. 15 depicts the cumulative cash flow of each alternative for a horizon of 20 years of production (+ 3 years of construction). The Base-Case (with condensate recycle, JT and two SS units) presents the higher cash flow during all years of operation, with a final NPV of 5234 million USD, thus considered the best process alternative for this scenario. Despite the lowest FCI and second lowest power demand seen in Fig. 13, the non-recycle case has the lowest cash flow in Fig. 15, with final NPV of 4064 million USD, thus a decrease of 22.35% concerning the best case, explained by the lowest oil production, and thus no revenue increment. Fig. 15 also implies that the lower power demands in RC+TX+SS case and hence lower cost of utilities are not enough to compensate the higher FCI, resulting in a lower cash flow and final NPV (5186 million USD) when compared to RC+JT+SS alternative, i.e. the use of TX instead of JT is not justified. It is also clear in Fig. xxx that the RC+JT+MP case presents lower cash flow and final NPV (5181 million USD) than the SS alternative, explained mainly by higher cost of utilities as a result of higher power demand in Fig. 13.

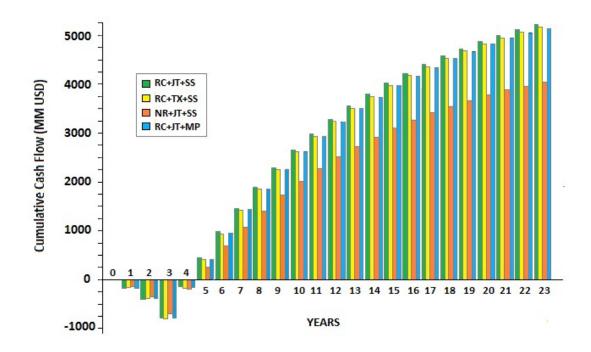


Figure 15. Cumulative Cash Flow Rate in a Horizon of 20 year of Operation for Each Process Alternative.

CONCLUDING REMARKS

Four process alternatives for conditioning of CO2 ultra-rich NG in offshore hub with total reinjection of gas were investigated. PFDs contemplate oil/gas/water separation, gas expansion, dehydration, CO2 removal for FG production (%CO2≈20%) and compression for EOR. Gas plant treats ≈56 MMSm³/d of NG with %CO2≈68% and dehydration in executed via SS and LTX conjugation. Process alternatives differ in three ways: presence of recycle of condensate or not, expansion by JT or TX, and CO2 capture by SS or MP. Cases are compared by means of simulation results in HYSYS, power demands, and economic analysis via module costing technique. For simulation of SS and MP, UOEs developed in previous works were used: SS-UOE and MP-UOE. Results show that despite the higher gas circulation rate promoted by recycle of condensate, this decision is positive, since the revenue return in terms of oil production is of great value, leading to higher NPV, besides the lower water content in the EOR fluid, thus reducing the risk of hydrate formation during injection. The replacement of JT by TX to benefit from power production in the latter is not justified: although the lower power demand, FCI is higher due to expensive auxiliary heat exchangers added to TX process, hence cash flow and NPV are lower. Regarding CO2 capture, the proposed process for SS is better than MP. In spite of higher complexity in terms of number of equipment, heat integration and use of refrigeration cycle, SS PFD has lower FCI and demands less power when compared to MP PFD, both aspects explained by huge CO2 compressors for the low pressure CO2 permeate produced by MP. Therefore, the best alternative for the studied scenario is the Base-Case, that comprises recycle of condensate, expansion by JT valve, SS dehydration, CO2 removal for FG production via SS, and compression/pumping for EOR, with NPV of 5234 million USD after 20 years of operation.

ACKNOWLEDGEMENTS

Authors acknowledge financial support from Petrobras S.A. J.L. de Medeiros and O.Q.F. Araújo also acknowledge financial support from CNPq-Brazil.

REFERENCES

- 70. Araujo, O. F. A., Reis, A. C., Medeiros, J. L., Nascimento, J. F. Grava, W. M. Musse, A. P. S. *Comparative analysis of separation Technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields*". Journal of Cleaner Production, v. 155, p. 12-22, 2017.
- 71. Arinelli, L.O., Trotta, T.A.F., Teixeira, A.M., de Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F.; Offshore Processing of CO2 Rich Natural Gas with Supersonic Separator versus Conventional Routes, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 46, p. 199-221, 2017.
- 72. BP Statistical Review of World Energy, 2017. BP p.I.C. London, United Kingyyydom, 66th edition (June). Disponível em: https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf
- **73**. Campos, A. F. Silva, N.F., Pereira, M. G., Freitas, M. A. V. A review of Brazilian natural gas industry: Challenges and strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 75, p. 1207-1216, 2017.
- 74. IEA, 2009, "CO₂ storage in depleted gas fields", Technical study, report no 2009/01, June, 2009.
- 75. Machado, P.B., Monteiro, J.G.M., de Medeiros, J.L., Epsom, H.D., Araujo, O.Q.F.; Supersonic Separation in Onshore Natural Gas Dew Point Plant, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 6, p. 43-49, 2012.
- 76. de Medeiros, J. L., Arinelli, L. O., Araújo, O. Q. F. Speed Sound of multiphase and multi-reactive equilibrium streams: A numerical approach for natural gas applications. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. Vo. 46, p. 222-241, 2017

APÊNDICE D:

ARTIGO TÉCNICO PUBLICADO EM REVISTA QUALIS B3

Cruz, M. A.; Melo, D. C.; Medeiros, J. L. Araújo, O. Q. F. Estudos dos mercados de GNL, GLP, propano e butano liquefeitos, visando aproveitamento comercial do gás natural do Pré-Sal. *Petróleo Gás*, n. 369 (2017), p. 16 a 22. http://www.petroquimica.com.br/edicoes/ed/369/art/3.html

Artigo Técnico

Estudo dos mercados de GNL, GLP, propano e butano liquefeitos, visando aproveitamento comercial do gás natural do Pré-sal

Matheux de Andrade Cruz PRH-41 (PEA). UFRJ Dârley Carrijo de Melo Cenpes, Petrobras José Luiz de Medeiros: Ofélia de Q. F. Araújo Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

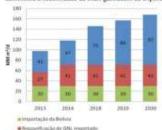
Resumo

Investimentos de grande soma têm sido feitos no polo Pré-sal da Bacia de Santos, visando o desenvolvimento dos seus campos e aumento da produção de óleo. Com isso, há expectativa de que a produção de gás natural (GN) dobre até 2030. Esse GN pode ser reinjetado, com o objetivo de aumentar a recuperação de óleo dos campos, ou escoado para terra, por gasodutos. Essa última alternativa depende da expansão da malha de gasodutos, ou seja, mais investimento, mas abriria oportunidades para redução do déficit nacional do mercado de GNL e exploração dos mercados mundiais de C., C, e GLP, contribuindo para o desenvolvendo da economia brasileira. O principal objetivo do estudo é fornecer subsídios para definir-se a melhor estratégia de utilização do GN produzido no Pré-sal. São estudadas as cadeias produtivas dessesprodutos e apresentadas unidades de processamento e seus custos típicos. A seguir é apresentado o mercado nacional e internacional de GNL, GLP, C. e C., O comércio exterior brasileiro foi estudado através das ferramentas Radar Comercial e Alice Web. Evidenciaram-se a complexidade e o dinamismo do mercado de GNL, C,, C, e GEP. A análise dos dados de comércio exterior indica que o mercado de GNL é muito maior (em volume e valores, a nivel nacional e internacional) que o de GLP, C, e C, e que os maiores consumidores desses produtos pertencem à região Ásia-Pacifico, com destaque para o Japão, Coréia e China. O Radar Comercial indica que a prioridade deve ser dada a projetos de de C, e C,. Projetos de GLP não seriam tão oportunos para o Brasil. Com isso, investir em URLs e UFLs pode ser mais interessante do que em LIPGNs. Além disso, haveria maior disponibilização de gás natural no Brasil, reduzindo o déficit da balança comercial de GNL, hoje importado para complementar o suprimento de gās natural ao mercado nacional.

1. Introdução

A partir de gás natural (GN) hruto são obtidos diversos produtos, tais como; o Gás Natural Específicado, Gás Natural liquefeito (GNL), Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), Propano Liquefeito (C₂), Butano Liquefeito (C₂) e Gasolina Natural (C₂), Como será montrado, o Brasil semper foi importador desies produtos.

A figura I mostra que a oferta doméstica de GN, a partir dos campos da Petrobras e de seus parceiros, deve mais que dobrar até 2010, reflecindo os investimentos que têm sido feitos para aumentar a produção e o escuamento do GN produzido no polo Pré-sat. Tal previsilo assume a premissa de escoamento do GN, dos campos oglishore para terra. Inicialmente são previstas três rotas, com capacidade total de 403. MM Sm³/d, como ilustrado pela figura 2. Porêm, há campos do Pré-sal com previsão gera rate 100 MM Sm³/d de 70 no pico da produção, o que demonstra a necessidade de mais gasodintos de exportação.



Ofurta Demonica de GN (campos proprios o do garcellos) Figura 1. Oferta de GN da Petrobras 2013-2030.

rigura II. Orenta de Gri da Pierdoras I Fonte: Petrobras

Figura 2. Rotas de Escoamento de GN do Pré-sat Forda: Iberne

No Brasil, em geral, o GN trazido de campos offishore è conduzido por giscolato até unidades de processamento de gás natural (UPGNs), onde é tratado e fracionado em GN Especificado, GLP e C_o.

Mesmo sendo possível trazer todo o GN do Pré-sal para terra, o seu transporte para pontos distantes do país implica em ainda mais gasodatos, que demandam investimento e tempo de construção Numa conjuntura econômica instável e pouco previsível como a atual, pode ser mais aconselhável transformar GN produzido em GN Especificado e produtos liquidos (C_p, C_L, GLP), com logistica mais flexivel. Os produtos liquidos obtidos a partir de GN encontram grande usona matriz petroquímica e energótica, seja no mercado doméstico ou internacional. Isso ocorre por algumas caracteristicas, destacando-se:

- · Alta densidade energética;
- · Queima mais limpa;
- · Facilidade de transporte;
- Flexibilidade de distribuição.

O GN pode ser liquefeito à temperatura de -160 °C, em pressão ligeiramente maior que a atmosférica, em plantas que demandam alto investimento inicial em capital. Entretanto, o GNL ocupa volume 600 vezes menor que o GN a temperatura ambiente (ANP, 2010), de modo que navios, caminhões e vagões de trem criogénicos podem ser utilizados para tamporta-lo a praticamente qualquer localidade do mundo. Essa flexibilidade d muito útil para supeir picos de consumo, demandas emergenciais e sistemas de geração de energia que utilizam fontes intermitentes, como eólica e fotovoltaica. O Brasil tem utilizado a importação de GNL para complementar a demanda nacional de gás natural especificado. Mas seria desejável reduzir a importação de GNL pela maior disponibilização do gás produzido no Pré-sal.

GLP, $C_j \in C_a$ são ainda mais vantajosos, pois são liquefeitos à temperatura ambiente em pressões moderadas (cerca de 4 a 15 bar), sendo facilmente transportados em botijões e tanques comuns, dispensando refrigeração (Liquigãs, 2016). A dicotomia que se apresenta é a seguinte: (i) valerá a pena construir novas unidades de produção de GNL, GLP, C, e C, para aproveitar GN do Prê-sal; ou (ii) seria melhor alternativa reinjetar GN nos reservatórios. Ambas as opções têm vantagens e desvantagens. A primeira alternativa é benéfica ao país, pois aquecería a economia do setor e reduziria a dependência de importação dos produtos em questão. Por outro lado, reinjetar GN numentaria a recuperação de ôleo e reduziria a necessidade de investimentos em gasodutos por parte de Petrobiess.

2. Objetivos

O presente trabalho visa apresentar e dados e mostrar a dinâmica dos mercados de GNL, GLP, C_e e C_e Dutra meta é mostrar as cadeias produtivas dos superscitados produtos, com foco mas unidades de processamento necessárias. O principal objetivo do estado é fornecer subsidios para definiri-se a mehor estratejan de utilização do GN producido no Pré-sal.

3. Metodologia

São estudadas as cadeias produtivas de GNL, GLP, C, e C, e apresentadas unidades de processamento de GN e seus

A seguir, para compreensão do mercado internacional de GNL, GLP, C_y e C_p é feita uma revisão bibliográfica, utilizando informações divulgadas por institutos de pesquisa, universidades e empresas do setor.

Finalmente, foi estadado em detalhe o mercado bensileiro utilizando duas ferramentas da Secretaria e Comércio Exterior, chamodas: Radar Comercial e Alice Web. O Radar Comercial e análise de dados de comércio exterior que executa busca e cruzamento de dados estatisticos, an nivel de seis digitos do Sistema Hamonotizado (SH), permitindo identificar oportunidades comerciais em mais de 100 paises representando cerca de 95% do comércio mundial (Radar Comercia), 2016). Alice Web é um sistema que disponibiliza estatisticas de exportações e importações brasileiras, ao nivel de oito digitos do SH, com abualização messal, usando a base de dados Siscomex. (Alice Web, 2016).

4. Cadeias produtivas: GNL, GLP, C, e C, liquefeitos

Tudo começa nas unidades de produção de petróleo e gás, que no Brasil, geralmente, são ográvore. O oleo produzión que no Brasil, geralmente, são ográvore. O oleo produzión principal de terminais de refinarias. Já o GN segue por dutos até unidades de processamento em term. Na ausência de gasodutos o gás é reinjetado em seu reservatados.

O processamento do GN visa enquadra-lo à resolução ANP nº 16/2008, somando-o apto à comercialização. Adicionalmente, forma-se correste liquida, chamada de Liquido de Gás Natural (LGN) ou C_S. O LGN segue para outras unidades, onde é fracionado em diversos produtos. A Tabela 1 montra os diversos tipos de unidades de processamento de GN e suas frações.

Tabele 1. Unidades de Processamento de GN. Condensado e Derivados

SIGLA	DENOMINAÇÃO	PRODUTOS
0968	Unidade de Processamento de Gás Natural	Gin Processado; GLP; Gosolina Natural (C5+)
Allicae	Unidade de Recaperoção de Gas Natural	Gás Processado: LGN (C3+)
/ tour	Unidade de Recuperação do Liquidos de Gás Natural	Gás Processado; LGN (C2+)
CPL.	Unidade de Fracionamento de Liquidos de Gás Notural	C _p ; C _p ; GLP; Gaselina Natural (C5+)
00.08	Unidade de Liquetição de Giás Natural	GNL

Forte-de Dados: Portaria ANP 54, P.T. 2(2001)

Detalhes das cadeias produtivas do GNL, GLP, C, e C, liquefeitos serão apresentados a seguir.

4.1. GLP

A cadeia produtiva do GLP é representada na figura 3.

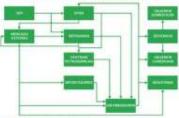


Figura 3 Cadela Produtive do GLP

O GLP pode ser originário tanto do GN (em geral de UPGNs), quanto do petroleo (em refinarias ou centrais petroquímicas), alem de importação direta. As distribuídoras são empresas autorizadas a envasar e transferir GLP. Elas recebem GLP de produtores e repassam aos revendedores e consumidores industriais ou comerciais de grande porte. As revendas são responsáveis por abastecer usuários comerciais e donoésticos. Os botijões mais comuns para usuários domésticos são os chamados P-13 com capacidade de 13 kg.

No Brasil, a produção, importação e distribuição de GLP são regulamentadas pela ANP, sendo a produção praticamente exclusiva da Petrobras.

Segundo Valoe Econômico (2015), o custo aproximado da UPGN Comperj, com capacidade de 20 mm Sm³/d, será de US\$ 2 bilhões. Segundo Songhurst (2014), o indice US\$³/de e utilizado para comparar o custo de plantas ULGN, sendo obtido pela mazão entre o Capes (Capital Expositiones) da planta em milhões de dólares (MMUSS) e a produção em milhões de toneladas por ano (mtpa). Considerando-se a UPGN Comperj, com GN de 1,29 kg/Sm² de densidade e operação de 335 días por ano, chega-se a uma capacidade de 8,643 mtpa de GN, com um coeficiente de Capex de 231,4 USS/tpa. Apesar de a planta Comperj ser uma UPGN, mais simples que uma ULGN, seu coeficiente de Capex é quase 50% do respectivo a certas ULGNs, como será visto adiante.

4.2. C, E C, liquefeitos

A cadeia produtiva do C_1 é idêntica à do C_4 , mostrada na figura 4.

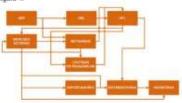


Figure 4. Cadela Produtiva do C, e C,

Hii duas diferenças entre as cadeias de GLP e C_c e C_c A produzir C_c e C_c em separado, é necessário destilar GLP. Assian, partindo-se de Rousa-se UFL no invés de UPGN, enquanto refinarias e centrais petroquímicas podem ou não fracionar GLP. A segunda diferença é que, no Brasil, o uso de C_c e C_c é restrito à indústria. O custo de UFLs supera o de UPGNs devido à destilação adicional de GLP.

4.3. GNL

A cadeia produtiva do GNL é mostrada na figura 5.

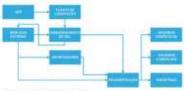


Figure 5: Cacleis Produtive do GNL

Primeiramente, o GN passa por uma ULGN. O GNL segue para terminal de armazenamento. Para transporte esam-se navios metaneiros, caminhões e vagões de trem criogônicos. O abastecimento de consumidores finais é via gasodutos após o GNL passar por unidade de regaseificação (ANP, 2010). Songhurst (2014) mostra que mais de 50% do Capex de ULGNs advêm da liquefação do GN e armazenagem de GNL (figura 6).



Figura 6. Distribuição de Capex de LLGMs por Etapa de Processamento. Fonte: IGU (2015)

O custo de ULGNs depende de localização, tecnologia usada e tipo de projeto: (i) granificial (novas unidades); (ii) brownficial (expansão de unidades existentes); ou (iii) FLNG flutuante, como mostra a tabela 2. A figura 7 mostra o coeficiente de Capex de plantas ULGN ao longo do tempo por região de mundo. Segundo IGU (2015), em 2007-2014 o custo médio global de projetos greenficial atingia 1185 USS/tpa com previsão de aumento a 1400 USS/tpa em 2015-2020.

Tabele 2. Coeficients de Capex tipice de unidades LILGIV

	CAPEX	1.155/tpp
Greenfield	1000 - 1200	1400 - 1800
Benwanicht	600 + 800	1000 - 1200
	Localização de Cum	Louding to de Altu-
	Namul	Ciona

Forte: Songhurst (2014)

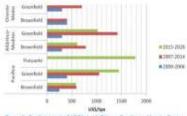


Figura 7. Coeficiente de CAPEX de ULGN por Região no Mundo. Fonte: IGU (2015)

Artigo Técnico

Mercados GNL, GLP, C₄, C₄ GNL

Desde 2000 a demanda global por GN cresceu 2,7% a.a., já a de GNL cresceu 2,8 vezes mais rápido no mesmo periodo (7,6% a.a.) (EY, 2012). Em 2014 o comércio internacional de GNL chegou a 241,1 mtpa. Ausalmenta, Qatar (31,9%), Malásia (10,4%), Austrália (9,7%) respondem por mais da metade das exportações. Jugão (36,9%), Coréia do Sul (15,8%) e China (8,3%) são grandes consumidores, com 61% das importações (IGU, 2015).

IGU (2015) estima que em 2014-2020 a capacidade global de produção de GNL, chegue a 423,7 mtpa, crescendo 41%. As regiões responsáveis por tal oferta extra serão. América do Norte, Antiga Unido Soviética e Ásia-Pacífico, respectivamente expandindo 2840%, 172% e 66%.

Os contratos de GNL têm preços indexados ao barril de petróleo ou ao indice Henry Hub, embora o preço do GNL, seja muito fragmentado e varie mais por aspectos regionais. (BGU, 2015). Com a recente queda no preço do petróleo, pera menos de 40 USS/bbl, e ritmo menor de crescimento do mercado chinês, houve queda geral no preço do GNL, No Japôo, por exemplo, o preço de importação já caiu abaixo de 8,5 USS/MMBTU em 2016, 45% de queda em relução a 2014.

Assim, o cenário para projetos de GNL foi fortemente alterado e pode ser necessário que empresas do ramo se adequem as novas projeções de demanda e preço.

Segundo IGU (2015), o Brasil foi o país que mais aumentou importações de IGN, spor em 2014, com 1,7 mtpa a mais que em 2013, devido à crise energética, que obrigou a ativação de termo-létricas a GN. Atualmente, aproximadamente 35% da oferta de GN para o mercado nacional vêm da importação de GNL (figura 2). A caposidade nacional de regasellicação está em 41 mm Sm³/d, somados o Terminal de Pecêm (CE), Baia de Guanabara (RJ) e Baia de Todos e Santes (BA), (Petrobras, 2016) Esse volume d superior a todo o gás importado da Bolivia, (figura 2).

5.2. GLP. C3 e C4

Por terem características similares, alguns estudos tratam GLP, C_c e C_d de forma indistinta. O mercado desses produtos é semelhante. Hart (2015) reporta fatos para o GLP que podem ser estendidos a C_c e C_c :

- Como subprodutos, outros mercados determinam seus suprimentos globais.
- São mercados menos elásticos do que o de Petróleo e GN. Quando o estoque aumenta muito não é possível simplesmente parar a produção e quando há o contrário o aumento da produção é lema.
- Com estoques baixos, comumidores podem substituir GLP, C₁ e C₄ por outras matérias-primas, devido no aumento no preço. O contrário também ocorre.

Mundialmente, a principal aplicação do GLP é doméstica (gás de cozinha, aquecimento de água e de ambientes). Similarmente ao GNL, atualmente o mercado asiático é o maior consumidor mundial de GLP (figura 8).

Artigo Técnico Artigo Técnico

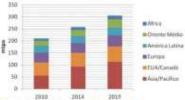


Figura 8. Demanda Global de GLP (Projeção até 2018); Forte: adiablacio de Hert (2015).

Em 2014 o consumo asiático de GLP chegou a 92,5 mtpa. com crescimento previsto de 21.6% até 2019, sendo os maiores importadores Japão, India e China, responsáveis por 70% da demanda de GLP Saudita em 2012. Nota-se que são os mesmos importadores de GNL

De acordo com Fattouh (2014), os exportadores tradicionais de GLP são membros do Conselho de Cooperação do Golfo: Omã, Emirados Árabes Unidos, Arábia Saudita, Ostar. Bahrein e Kuwait, Porém, com a chamada Shale Gas Revolurion, intensificada a partir de 2012, os EUA passaram a grande exportador de GLP, principalmente para a América Latina. Com isso, em 2012 houve queda acentuada nos preços de C. e C, (componentes do GLP), chegando a menos de 600 USS/t. Até 2014 houve uma leve recuperação dos preços, com oscilação entre 800 a 1250 USS/t. (Futtoub, 2014).

A figura 9 mostra a produção mundial de GLP por região comprojeção até 2019. Nota-se que enquanto a previsão de crescimento de todas as regiões é modesta entre 2014 e 2019, a dos EUA e Canadá cresce a uma média de 3,6% a.a., totalizando 18,2%.

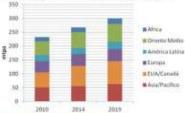


Figura II. Produção de GLP por Região (Projeção). Forse: adaptado de Hart (2015)

Fattoult (2014) afirma que os consumidores asiáticos aumentaram suas importações de GLP americano, como forma de diversificação de suas fontes de matéria-prima. Em função do investimento em infraestrutura para exportação de GLP, o custo de exportação do C, americano para o Japão, caiu para próximo de 500 US\$/t em 2015, uma redução de 44% em relação a 2012. O autor cita que haverá uma grande expansão de capacidade nos terminais de exportação dos EUA em 2015. Além disso, a conclusão da ampliação do canal do Panamá está próxima, e poderá baratear ainda mais o GLP dos EUA, tornando-o ainda mais competitivo no mercado oriental e firmando o pais como o maior exportador mundial de GLP.

Um mercado chave para a exportação de GLP é a indústria petroquimica chinesa, que investiu pesado em projetos de produção de propeno a partir de C., (PDH). Projetos em andamento pretendem elevar a capacidade de produção de propeno em 88%, chesando a 10.1 mips. Porem, a supracitada queda no preço do petróleo e a redução da taxa de crescimento da economia chinesa também impactaram o mercado de GLP. Hart (2015) afirma que grande parte dos projetos de Shale Gas são minimamente rentáveis (breakeven price) se o preço do petróleo estiver entre 50 e 69 USS/bbl. Comisto, prevê que a produção de GLP (C, e C.) dos EUA pode ser reduzida em 13% até 2019, caindo a 53,5 mtpa. Apesar disto, os estoques continuação crescendo e precisação ser ruduzidos através de exportação ou craqueamento, mantendo a competitividade do GLP americano. Tedavia, com o estreitamento na janela de arbitragem de preço, o suprimento dos mercados asiático e europeu pode ser afetado, especialmente usuários petroquímicos.

6. Análise do mercado nacional via alice web e radar comercial 6.1. Alice Web

Obtiveram-se informações sobre GNL (27111100), C., em Bruto Liquefeito (27111210), Outros C, Liquefeitos (27111290), C, Liquefeitos (27111300) e GLP (27111910). Com os dados obtidos foram elaborados os gráficos das Figs. 10 e 11, referentes a importações de GNL, C,, C, e GLP pelo Brasil. Dividindose o casto pela quantidade importada tém-se os perfis de preçodos produtos importados entre 2011 e 2015 (figura 12). A mesma metodologia foi aplicada aos dados de exportação extraídos do portal, como mostram as figuras 13, 14 e 15.

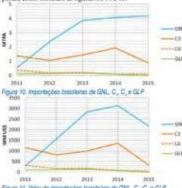
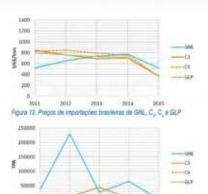
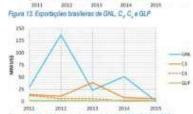


Figura 11. Valor de importações brasileixas de GNL, C., C., e GLP





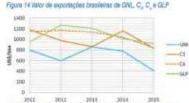


Figura 15. Preços de exportações brasileiras de GNL, C., C., e GLF Comparando-se os seis gráficos nota-se que:

- O volume de importação de GNL, C, C, e GLP é muito maior que o de exportação, criando déficit na balança comercial brasileira, como mostra a figura 16.
- A importação de GNL crescou substancialmente nos últimos anos. sendo cerca de 1.500 vezes maior em volume que a de GLP.
- iii.Preços de exportação de GNL, C., C., e GLP foram 20% a 130% maiores que os de importação.
- iv. Em 2014 o déficir total com GNL, C., C. e GLP chegou a 4.585 MMUSS, mas diminuiu para 2.514 MMUSS em

2015 em função da acentisada queda nos respectivos preços (33% GNL, 48% C., 52% C.) e no volume exportado (16,7%). Isso demonstra o risco a que o Brasil está exposto, por ser um importador desses produtos.

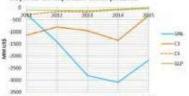


Figure 16. Balança comercial brasileira de GNL, C., C., e GLP

Matrix Marcifficação de Opertunidados Comenciais Shundiais (OCF, CS,OK, SML) Palencial Indoctudos a Saplano (PRS) es Decempenha Saperboleiro Shael (DRS)

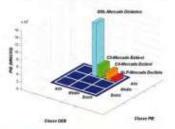


Figure 17. Metriz de Identificação de Oportunidades Comerciais -Mundo Agregado

6.1. Radar Comercial

Obtiveram-se informações sobre: GNL (SH 271111), C. (SH 271112), C. (SH 271113) e Outros Gases Liquefeitos (SH 271119), onde está incluído o GLP. Com base nos dados fornecidos pelo Radar Comercial para o triênio 2011-2013 a nivel mundial, e utilizando-se a metodologia proposta pelo portal, foi montada a matriz de identificação de oportunidades comerciais na figura 17, na qual o posicionamento nos quadrantes 1 a 9 é feito com base nos critérios do Radar Comercial (2016), Produtox do quadrante 1, com alto Potencial Importador a ser Explorado (PIE) e alto Desempenho Exportador Brasileiro (DEB), são as oportunidades mais interessantes. A prioridade decai monotonamente até o quadrante 9, que configura opções de mínimo interesse. Devem entrar na matriz apenas produtos com mercado estável ou dinâmico. Produtos em declinio, como GLP, não devem ser considerados. Porém, GLP foi incluido apenas como ilustração. Destacam-se quatro grandes importadores (alto PIE) de GNL, C., C. e GLP, sendo eles: Japão, Coréia, Índia e China, em ordem decrescente de importáncia (figuras 18 e 19). O PIE é obtido pela média dos valores totais importados anualmente do

Artigo Técnico

produto pelo país em estudo no período analisado, subtraindose a média dos valores importados do Brasil no mesmo período. Asia: #Coma Minto #Como Wilgorio Bringo #COA Wildows



Figure 19. PIE dos Majores Consumidores de GNL

make # Conta # Solic # Conta # Equatio # França (EDLA Employel) in Platina at Egito in Octobro.

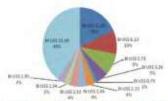


Figure 19. PIE das Maloires Consumidares de C₂ e C₄ e Outros Gases Liquelletos como GLP

Analisando-se os gráficos e a matriz de oportunidades pode-se constatar que o PIE mundial de GID (8.800 MMUSS) é munio menor que os de C, (32.900 MMUSS) e C (22.000 MMUSS). que por sua vez são bem morores que o de GNL (144.500 MMUSS). Porêm, todos apresentam PIE considerados altos, segundo cráveiros do Radar Comercial, embora este indique que o mercado mundial de GLP está em declinio e que o DEB do Brasil é muño reduzido, Assim, o GLP em si não deve ser visto como uma oportunidade. Os PIEs de GNL, C, e C, são considerados altos, tendo o Brasil DEB médio para C, e GNL, e DEB baixo para ${\rm C}_x$ Isso indica que a prioridade deve ser dada a ${\rm C}_x$ e ${\rm C}_x$.

7. Conclusões

Com a expurtação da produção de GN no polo Pre-sal da Bacia de Santos surgem oportunidades de redução do defindo do mercado de GNL e de exploração dos mercados de C_{ij}, C_{ij} e GLP, o que contribuiria para o desenvolvendo dessas cadeias produtivas e da economia beasileira como um todo. Foram apresentadas as cadeias produtivas dos produtos em questilo, assim como características de seus mercados e coeficientes de custo de unidades de processamento de GN.

Evidenciaram-se a complexidade e o dinamismo do mercado de GNL, C_{sr} , C_{sr} e GLP. O balanço entre oferta e demanda, resulta de equação com militiplas variáveis, destacando-se; preço do petróleo (contratos indexados), estoques; capacidade e infraestrutura de produção e distribuição; crescimento económico - que impacta nas previsões de demanda dos mercados consumidores (principalmente setor energético e petroquimico) -; variações cambiais, novos entrantes, dentre cotras. Por tudo isso, prever o comportamento do mercado de GNL, C_o, C_o e GLP é uma tarefa não trivial, que depende de análise econômica auxiliada por modelos matemáticos complexos e bases de dados internacionais.

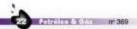
A analise dos dados fornecidos pelo Alice Web e relatórios internacionais indica que o mercado de GNL é muito maior (em volume e valores, a nivel nacional e internacional) que o de GLP, C_c e C_c e que os maiores consumidores desses produtos pertencem à regilio Ásia-Pacífico, com destaque para o Japho, Coréin e Chiras.

O Radar Comercial indica que a prioridade deve ser dada a projetos de C₂ e C₂, já projetos de GLP não seriam oportunos para o Brasil.

Com base na análise comercial, investir em URLs e UFLa pode ser mais interessante do que em UPGNs. ULGNs 340 podantas caras e complexas, mas o seu produto, GNL, tem PIE 127% maior que C_p. C_ae GLP somados em todo o mundo. O Brasil vem se tomando mais dependente de importações de GNL, principalmente pora atender a demanda de terméétricas, mas o processamento de GN produzido poderia reduzir a necessidade de importação de GNL, pela maior oferta de GN especificado, além de abrir oportunidade de explorar os mercados dos produtos liquidos, notadamente C_e e C_e.

8. Referências bibliográficas

- ALJCE WEB. Disposited em. http://alicetech.desemob/strettin.gov.ht/ Acetor: 2/2/2016.
- BY Dispersivel on: http://www.sp.com/GL/sm/industries/Oii Gas/Global-LSG: New-pricing-altendry/. Nii-demand-grouth Accors. 37:5016. FATTOHE, B. (2014). The US. Stalle Revolution and the Changes in LPG.
- FATTOHH, R. (2014). The US State Revolution and the Changes in UrG. Tinde Dynamics: A Threat is OCC? The Oxfool institute for Energy Studies. University of Oxford, Oxford 2014. Disposited on: https://oxev.oxford/montp.org/punit/sep-conting-to-funity-land-0261-2017/The-US-State-Revolution-and-the-changes-in-UrG-Trading-Dynamics-A-Thosato-the-OCC_ppf Accesses [1700/2018].
- HART, W.M. (2015). The Global LPG Market Outlook After the New Oil Shock. IHS Energy. [Agreecetagle] International LP Gas Seminar 2015. Togoto 2015. Dispositive! em: http://www.lpgc.or/jposityposta/uniforma-inch/images/seminar.2015/0/waifbat-pdf/Acessor.1708/2015.
- BIAMA, ROMA Animidade de Produção, e Economento de Petróleo e Gin Sosteral do Podo Prés-sal da Sacia de Santos - Diago 2. Disputivel emhity Francisco anaguedo Acesso 30/3/2016.
 INTERNATIONAL, GAS DATON (100). World LNG Report - 2015 (di-DATERNATIONAL, GAS DATON).
- INTERNATIONAL GAS UNION (IGU): World LNG Report 2015 Educiou. World Gin Conference Edition, Ferencia de 2014. Degenired on: http://www.igu.org/igu-annual-report). Acesse: 33/2016.
 Prevolvas, Oferia de Gin Natural, Disposited on: http://www.petinbrus.com.
- Perobras. Oferta de Gas Natural. Disponivel em: http://www.Pctmbras.com/ http://www.pctmbakes/arcan-de-attacam/iferta-de-gas-natural/. Accou-71/1/2016.
- RADAR COMERCIAL Disposivel our http://talar.destrosfviments.gov. http://pre-c-orada/Access/2/2/2016.
- SONGBURST, B. LING Plan Cost Escalation. The Oxford Institute of Energy Studies. OLES Paper 8" 83, Foverein de 2014. Disposivel en: 30: 49: Provincia George on a preparative processor application 2014/02/SG-\$3.pdf Accord. 22/2/2016.
- VALOR ECONOMICO. Petrobras retornas lectução para obras do Comper. Disposival em: http://www.vulor.com.ht/cmpresas/4375064. Petrobras necessar-ficitação-para-obras do comperj. Acesso: 25/2/2016.
- ANF: O Gas Natural Liquefeito no Bread. Rio de Janeiro 2010. Disponível em: http://www.asp.gov.he//dov/30796. Accesso: 15/3/2016.
 LIQUIGAN: Disponível em: http://www.liquigas.com.ht/. Accesso:
- LIQUIGAS. Disposivel on: http://www.liquigas.com.ln/. Accordis/ 15/3/2016.



204

EPÍLOGO

Aqui não é o desfecho,
nem mesmo o começo do desfecho.
Mas aqui é o fim deste começo.
Sinto que ainda muito mais está por vir,
pelo que a capacidade humana abraçar
e, sobretudo,
o que a Inspiração Divina indicar.