

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ALESSANDRA ALCÂNTARA SALDANHA

**SEPARAÇÃO DE CO₂ E ETANO, USANDO DESTILAÇÃO EXTRATIVA,
NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

UBERLÂNDIA

2023

ALESSANDRA ALCÂNTARA SALDANHA

**SEPARAÇÃO DE CO₂ E ETANO, USANDO DESTILAÇÃO EXTRATIVA,
NA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários para a aprovação na
disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do
Curso de Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Adilson José de Assis

UBERLÂNDIA

2023

**SEPARAÇÃO DE CO₂ E ETANO, USANDO DESTILAÇÃO EXTRATIVA, NA
RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO**

Monografia aprovada para a obtenção do título de
Graduada no Programa de Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal de
Uberlândia (MG) pela banca examinadora formada
por:

Uberlândia, 29 de junho de 2023.

Prof. Dr. Adilson José de Assis, UFU/MG

Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho, UFU/MG

Profa. Dra. Sarah Arvelos Altino, UFU/MG

Dedico este trabalho aos meus amados pais, meu alicerce inabalável,
por todo o amor, apoio e confiança que me deram ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu profundo agradecimento a todos aqueles que contribuíram de maneira significativa para a conclusão deste trabalho de conclusão de curso.

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder saúde, sabedoria e perseverança ao longo dessa jornada acadêmica. Sua presença e orientação têm sido fundamentais em todos os aspectos da minha vida.

Ao meu orientador, Adilson, expresso minha gratidão pela sua orientação valiosa, paciência e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Seus *insights* e conhecimentos foram fundamentais para aprimorar minha pesquisa e ampliar minha compreensão do assunto. Sou imensamente grata pela sua dedicação e comprometimento.

Agradeço também a todos os meus professores da universidade, que compartilharam seu conhecimento, desafiaram-me intelectualmente e me incentivaram a buscar o melhor de mim. Seu compromisso com a educação e sua paixão pelo ensino são inspiradores.

Não posso deixar de mencionar meus pais, Cesar e Ana, minha irmã, Marina, e minha avó, Nilza, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo amor, apoio incondicional e encorajamento em todos os momentos. Seu apoio emocional e suporte financeiro foram fundamentais para minha trajetória acadêmica. Sou grata por ser abençoada com uma família tão amorosa e dedicada.

Agradeço especialmente ao meu marido Gabriel, cujo apoio e compreensão ao longo dessa jornada foram essenciais. Sua paciência, incentivo e palavras de encorajamento me motivaram a persistir mesmo diante dos desafios. Sou grata por ter você ao meu lado.

Por último, mas certamente não menos importante, expresso minha gratidão a todos aqueles que se dedicam à ciência. A comunidade científica, com sua busca incessante por conhecimento e inovação, é uma fonte de inspiração contínua. Agradeço a todos os pesquisadores, acadêmicos e profissionais que contribuíram para a construção do conhecimento nas áreas relevantes ao meu estudo.

Mais uma vez, meu sincero agradecimento a todos. Sem o apoio e contribuição de cada um de vocês, este trabalho não seria possível.

*Energy efficiency is the only resource that can meet the growing energy demand,
reduce dependence on fossil fuels, and address climate change.*

Amory Lovins

RESUMO

O presente trabalho teve como foco a separação de CO₂ e etano por destilação extrativa, buscando replicar e aprimorar um estudo de caso que aborda a avaliação e o aprimoramento na cadeia produtiva de petróleo. A metodologia adotada envolveu uma revisão abrangente do artigo de Luyben (2013), consulta a outros autores renomados na área e exame minucioso de bases de dados acadêmicas. O sistema de destilação proposto por Luyben foi simulado utilizando o *software* COCO com base na revisão bibliográfica. Os resultados confirmaram a eficácia do sistema proposto por Luyben, com a pureza do CO₂ destilado na coluna C1 atingindo 94,86%, próximo ao valor de referência de 95,57%. A concentração residual de CO₂ na corrente de fundo da coluna C1 foi de 0,07%, espelhando a simulação anterior. Na coluna C2, a concentração de etano destilado foi de 99,8%, ligeiramente superior aos 99,76% relatados no estudo original. As frações molares dos principais produtos na corrente de fundo da coluna C2 também foram semelhantes. Esses achados validam a eficiência do processo de separação de CO₂ e o alcance bem-sucedido dos produtos desejados. Apesar dos desafios enfrentados durante a simulação no COCO, a inclusão de parâmetros e condições apropriadas foram cruciais para obter resultados satisfatórios. Cálculos como os realizados neste trabalho podem contribuir significativamente para o avanço da cadeia produtiva de petróleo, especialmente no contexto da recuperação avançada de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: recuperação avançada de petróleo; simulação de processos; coluna de destilação extrativa; azeótropo; dióxido de carbono.

ABSTRACT

This thesis focused on the separation of CO₂ and ethane using extractive distillation, aiming to replicate and improve a case study that addresses the evaluation and enhancement of the oil production chain. The methodology involved a comprehensive review of Luyben's article (2013), consultation with other reputable authors in the field, and thorough examination of academic databases. Luyben's proposed distillation system was simulated using the COCO process simulator based on the literature review. The results confirmed the effectiveness of Luyben's system, with the purity of distilled CO₂ in column C1 reaching 94.86%, closely aligned with the reference value of 95.57%. The residual CO₂ concentration in the bottom stream of column C1 was 0.07%, mirroring the previous simulation. In column C2, the concentration of distilled ethane was 99.8%, slightly higher than the 99.76% reported in the original study. The molar fractions of the main products in the bottom stream of column C2 were also similar. These findings validate the efficiency of the CO₂ separation process and the successful attainment of the desired products. Despite the challenges encountered during the COCO simulation, incorporating appropriate parameters and conditions was crucial in achieving satisfactory results. These results significantly contribute to the advancement of the oil production chain, particularly in the context of enhanced oil recovery.

KEY-WORDS: enhanced oil recovery; process simulation; extractive distillation column; azeotrope; carbon dioxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Oferta total de energia (OTE) por fonte, Mundo 1990-2020	14
Figura 2 - Produção de petróleo no Brasil, por localização (onshore e offshore) - 2012 a 2021.....	15
Figura 3 - Produção de petróleo no Brasil, por localização (pré-sal e pós-sal) - 2012 a 2021.....	16
Figura 4 - Potencial petrolífero no Brasil de 2016 a 2022.....	16
Figura 5 – Gráfico da produção de EOR no cenário de novas políticas, 2000-2040, em milhões de barris por dia (mb/d).....	21
Figura 6 – Gráfico do número de projetos de EOR em operações globais de 1971 - 2017.....	22
Figura 7 - Gráfico da capacidade mundial de captura de CO ₂ em instalações de grande escala por fonte, 1980-2021, em milhões de toneladas de dióxido de carbono (MtCO ₂).....	23
Figura 8 – Utilização do CO ₂ por depósitos subterrâneos.....	24
Figura 9 – Utilização do CO ₂ por fontes antropogênicas gerais.....	25
Figura 10 – Utilização do CO ₂ bioenergia.....	25
Figura 11 - Diagrama do processo de exploração e produção de petróleo	27
Figura 12 – Processo de desmetanização do petróleo.....	28
Figura 13 – Diagrama de fases Tx de fração molar de CO ₂ + etano a pressão constante de alimentação	29
Figura 14 -Influência da concentração de propano na solubilidade do dióxido de carbono.....	30
Figura 15 – Diagrama do tipo PFD do sistema de destilação extrativa de CO ₂	31

Figura 16 – (a) Efeito da razão de refluxo (RR) e da vazão de solvente (S) na pureza do destilado da coluna C1. (b) Efeito da razão de refluxo (RR) e da vazão de solvente (S) na impureza do destilado da coluna C1.	33
Figura 17 - Perfil de temperatura da coluna extrativa (C1).....	35
Figura 18 - Perfil de composição de líquidos da coluna extrativa (C1).	35
Figura 19 - (a) Perfil de temperatura da coluna de recuperação (C2). (b) Perfil de composição de líquidos da coluna de recuperação(C2).....	38
Figura 20 - (a) Coluna extrativa: prato 48; distúrbios de 20% na taxa de alimentação. (b) Coluna de recuperação: estágio 14; distúrbios de 20% na taxa de alimentação.	40
Figura 21 - Coluna extrativa com T48 ou T25: redução de 20% na vazão de alimentação.	41
Figura 22 – (a) Coluna extrativa: prato 25; alterações de 20% na vazão de alimentação. (b) Coluna de recuperação: prato 14; alterações de 20% na vazão de alimentação.	42
Figura 23 – (a) Coluna extrativa: prato 25; perturbações na composição da alimentação.	43
Figura 24 – Controle de coluna de destilação proposto.....	45
Figura 25 – (a) Coluna extrativa com CC: perturbações na composição da alimentação.	46
Figura 26 – (a) Coluna extrativa com CC: perturbações na vazão de alimentação. (b) Coluna de recuperação: CC na coluna extrativa; perturbações na vazão de alimentação.	47
Figura 27 - Planta de recuperação avançada de petróleo com utilização de CO ₂	51
Figura 28 - Fator de separação K em função do número de estágios	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sensibilidade da composição de alimentação: coluna extrativa	36
Tabela 2 - Sensibilidade da composição de alimentação: coluna de recuperação ...	38
Tabela 3 – Informações de pressão, temperatura, vazão, fração e entalpia das principais correntes do sistema de recuperação avançada de petróleo por corrente.	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
2. METODOLOGIA	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Recuperação avançada de petróleo (EOR)	20
3.2. EOR pelo método da injeção de CO ₂	22
3.2.1. Depósitos subterrâneos de CO ₂	23
3.2.2. Fontes antropogênicas gerais de CO ₂	24
3.2.3. Conversão de biomassa ou captura direta do ar	25
3.3. Sistema de destilação extrativa para separação de CO ₂ e etano em processos de recuperação avançada de petróleo	25
3.3.1. Princípios de funcionamento do sistema de destilação extrativa para separação de CO ₂ e etano.....	30
3.4. Controle da planta de colunas de destilação extrativa convencionais.....	34
3.4.1. Coluna extrativa	34
3.4.2. Coluna de recuperação	37
3.5. Resultados obtidos.....	39
3.5.1. Controle de temperatura no prato 48	39
3.5.2. Controle de temperatura no prato 25	40
3.5.3. Controle da Composição do Destilado da Coluna Extrativa	43
3.5.4. Conclusão do artigo estudado	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo (IEA, 2022), como apresentado na Figura 1, e sua cadeia produtiva tem sido continuamente aprimorada ao longo dos anos. Há mobilização dos setores acadêmico e industrial para o desenvolvimento de tecnologias voltadas à produção e exploração do petróleo, tais como os *risers*, que são tubulações que ligam plataformas de produção e exploração, e as unidades de produção, armazenagem e transferência de petróleo, conhecidas como *FPSOs*. Além disso, outro aspecto de relevância para o desenvolvimento tecnológico do ramo petrolífero diz respeito a eficiência energética, que otimiza o processo produtivo do petróleo. Essa demanda por eficiência tem se tornado cada vez mais relevante em todo o mundo.

O relatório de eficiência energética de 2022 da Agência Internacional de Energia (IEA, do inglês *International Energy Agency*) destaca uma crise global sem precedentes desencadeada pela invasão da Ucrânia pela Federação Russa, que intensificou significativamente a atenção à segurança energética e ao impacto inflacionário dos preços das fontes energéticas nas economias mundiais. Reduzir as contas recordes dos consumidores e garantir um acesso confiável ao fornecimento tornou-se um imperativo político e econômico central a maioria dos governos.

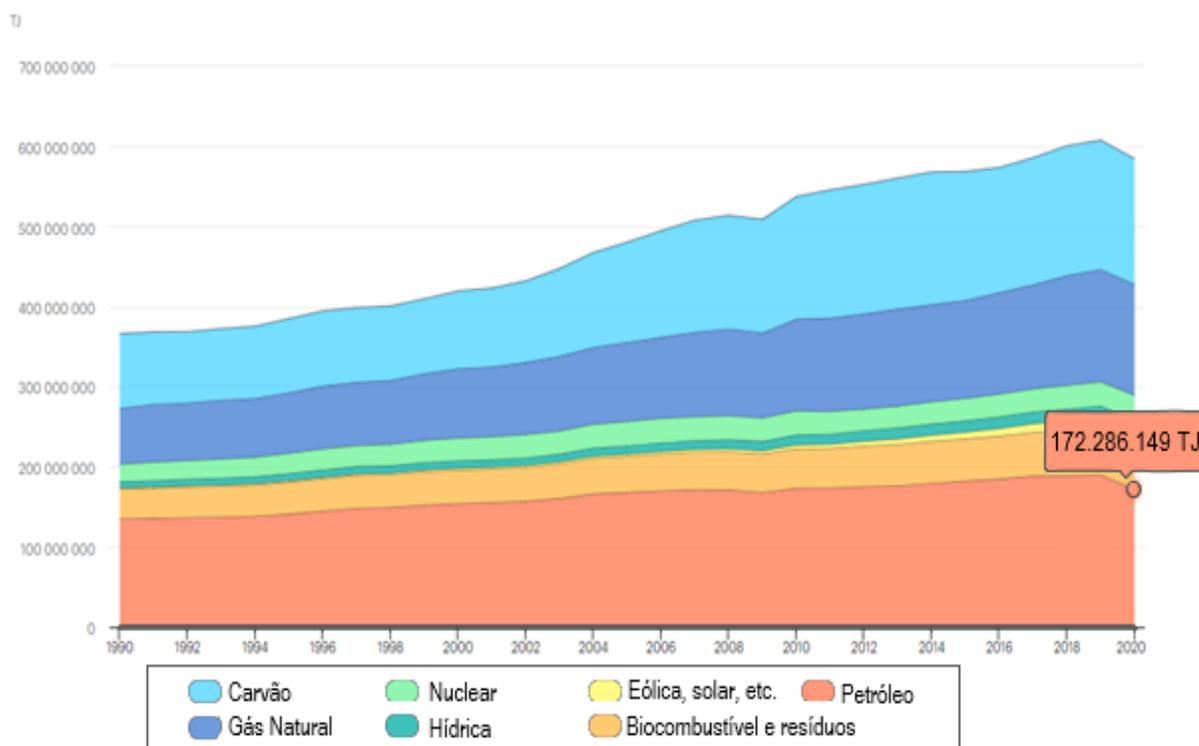


Figura 1 - Oferta total de energia (OTE) por fonte, Mundo 1990-2020

Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>. Acesso em: 10 de junho de 2023.

Em 2021, o Brasil ocupou a nona posição na produção mundial de petróleo, alcançando uma produção diária de 2,9 milhões de barris (ANP, 2022). Os campos de petróleo brasileiros estão presentes tanto em terra (*onshore*), com produtividade relativamente baixa, quanto no mar (*offshore*), que representa a maior porcentagem produtiva do país, como mostra a Figura 2. A produção *offshore* no Brasil, em 2021, representou cerca de 97% da produção total de petróleo (ANP, 2022).

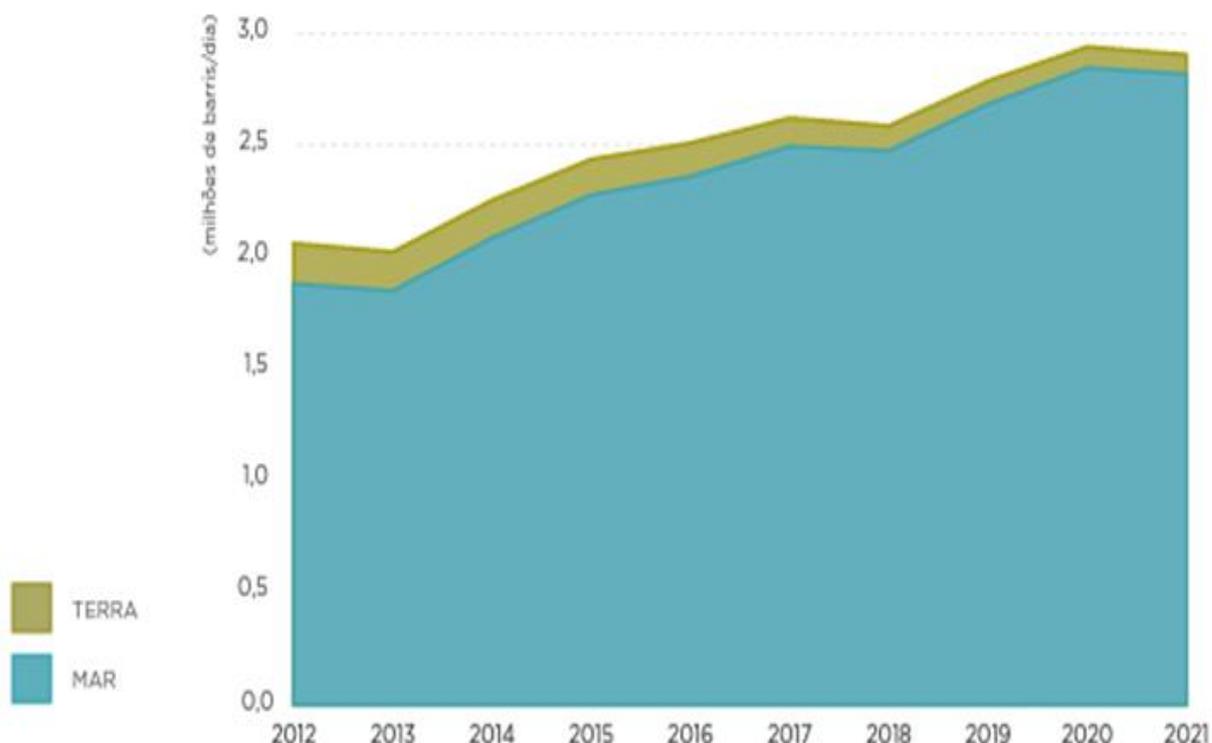


Figura 2 - Produção de petróleo no Brasil, por localização (onshore e offshore) - 2012 a 2021.
Disponível em: Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2022 [editado].

Os campos *offshore* brasileiros podem ser subdivididos em campos de pós-sal (*offshore* convencional) e pré-sal. O pré-sal é definido como as camadas rochosas que ocorrem abaixo de uma espessa camada de sal na plataforma continental brasileira (MME, 2009), que contém reservatórios de petróleo e gás natural (GNL) de alta qualidade. Esses campos representam atualmente as principais descobertas tecnológicas brasileiras e mundiais. Enquanto a produção nos campos de pós-sal brasileiros está em queda, a produção nos campos de pré-sal está em crescimento. A Figura 3 demonstra a proporção do crescimento produtivo desses campos ao longo dos anos de 2012 a 2021.

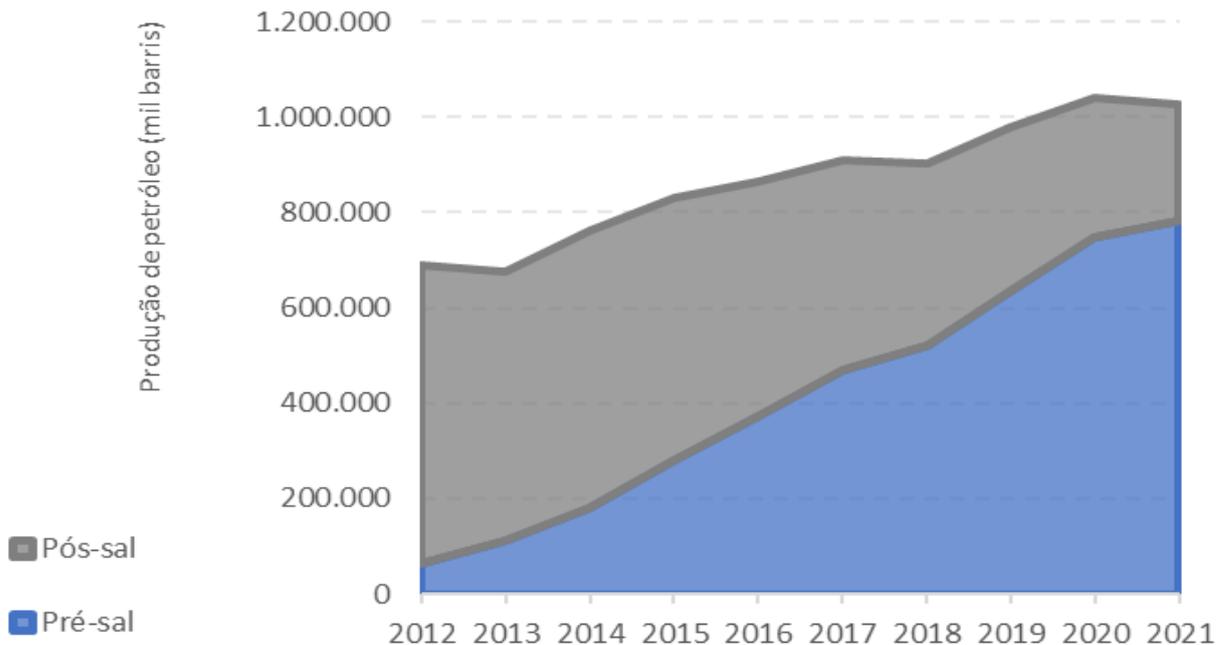


Figura 3 - Produção de petróleo no Brasil, por localização (pré-sal e pós-sal) - 2012 a 2021. Disponível em: Elaboração própria utilizando dados disponíveis em: Anuário estatístico (ANP, 2022).

O Brasil possui um elevado potencial de produção de petróleo, uma vez que menos de 1% das reservas provadas foram exploradas para a produção de petróleo e gás (PETERSOHN, 2017). Embora as reservas provadas não forneçam uma estimativa precisa da quantidade de petróleo e gás existentes nos poços, elas indicam as oportunidades significativas de exploração no Brasil. Os dados de potencial petrolífero são apresentados na Figura 4.

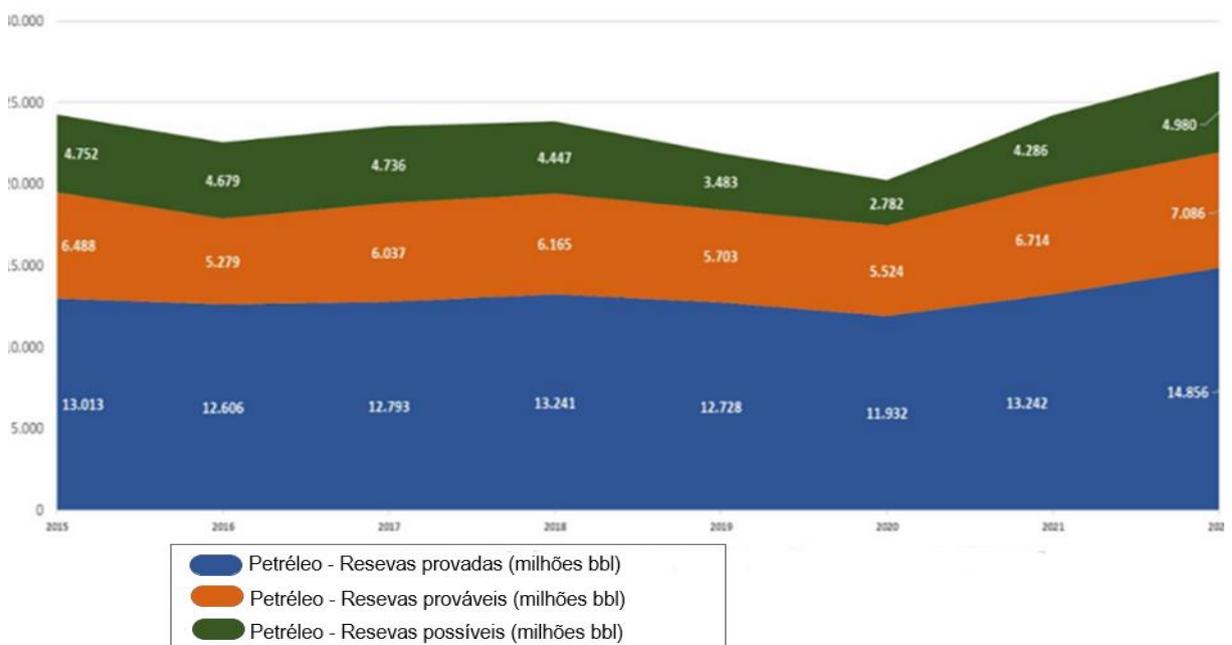


Figura 4 - Potencial petrolífero no Brasil de 2016 a 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-estatisticos/arquivos-reservas-nacionais-de-petroleo-e-gas-natural/boletim-anual-reservas-2022.pdf>. Acesso em: 28 de maio de 2023.

O cenário global atual em relação ao petróleo é caracterizado por preços elevados, aumento da demanda mundial e maturação dos campos, que se refere à diminuição da produção de petróleo à medida que o campo envelhece, além do esgotamento dos reservatórios e alguns novos poços descobertos (ALADASANI e BAI, 2010). Esses fatores impulsionam o mercado do petróleo a buscar estratégias mais avançadas tecnologicamente para a extração e purificação do petróleo. É importante ressaltar a relevância da tecnologia na exploração e produção de petróleo no Brasil, que tem um grande potencial para se tornar uma grande potência energética global.

A cadeia produtiva do petróleo tem sido aprimorada com o desenvolvimento de tecnologias voltadas para sua exploração e purificação. O Brasil ocupa a nona posição na produção de petróleo mundial, com 74% de sua produção referente ao pré-sal (ANP, 2022), e possui também grande potencial de exploração desse importante insumo. Em um contexto global marcado por preços elevados, aumento da demanda e maturação dos campos, torna-se necessário buscar soluções tecnologicamente avançadas.

Nesse cenário, o presente trabalho tem como objetivo apresentar, compreender e reproduzir um estudo de caso mencionado na literatura (Luyben, 2013), que aborda a avaliação e aprimoramento na cadeia produtiva de petróleo. O estudo destaca relevância do petróleo como principal fonte de energia ainda prevalente em nível mundial. [OBJ]

2. METODOLOGIA

A metodologia adotada para a realização do presente trabalho foi:

1. Leitura e compreensão detalhada do artigo intitulado “*Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes*” (Luyben, 2013)¹, que tem como foco de estudo um sistema de destilação para ser utilizado no método de recuperação avançada de petróleo. Esse artigo será bem detalhado na seção Revisão Bibliográfica pois tal detalhamento é imprescindível para compreender tanto o esquema de separação proposto, quanto a estratégia de controle adotada.

2. Consulta a outros autores reconhecidos por seus pares na literatura referente a destilação, tais como Lastari *et al.*², Tavan³, Grassi⁴ e McGlade⁵, que também serviram como fonte para a revisão bibliográfica. Nessa etapa, foram consultadas bases de dados acadêmicas, como a plataforma de periódicos da Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) do Governo Federal brasileiro, que agregam artigos de renome e revisados por pares⁶. Além dos autores de trabalhos acadêmicos, também foram utilizadas referências como os estudos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP)⁷, no Brasil, e da Agência Internacional de Energia (IEA)⁸, a fim de complementar as informações do artigo principal de estudo e fornecer dados e definições relevantes.

3. A partir da revisão bibliográfica, simulou-se o sistema de separação proposto por Luyben (2013), empregado o simulador de processos COCO (Cape-Open to Cape-Open). O COCO permite a simulação e análise detalhada do sistema de destilação, contribuindo para corroborar ou

¹ <https://engineering.lehigh.edu/faculty/william-l-luyben>

² <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=35956231900>

³ <https://orcid.org/0000-0002-0464-5063>

⁴ <https://link.springer.com/search?dc.creator=Vincent%20G.%20Grassi>

⁵ <https://www.nature.com/search?author=Christophe%20McGlade>

⁶ <https://www.periodicos.capes.gov.br>

⁷ <https://www.gov.br/anp/pt-br>

⁸ <https://www.iea.org/>

confrontar as informações apresentadas no artigo referência para esse estudo. [OBJ]

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Recuperação avançada de petróleo (EOR)

A recuperação avançada de petróleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) é um método que utiliza a injeção de fluidos e energia para extrair hidrocarbonetos, diferindo-se dos métodos convencionais de recuperação primária e secundária (TERRY, 2001). Enquanto a recuperação primária utiliza a energia primária dos poços, ou seja, sua pressão, a recuperação secundária envolve a injeção de fluidos – principalmente água e/ou gás natural – a fim de manter a pressão do reservatório. O processo de recuperação avançada do petróleo, como na recuperação secundária, também envolve a injeção de um fluido no reservatório. Sua diferença é a porcentagem de recuperação e a complexidade adicional nas propriedades físico-químicas dos fluidos injetados e/ou do reservatório.

A recuperação avançada de petróleo requer a injeção de fluidos que atendam a duas finalidades principais (GREEN e WILLHITE, 1998): aumentar a energia total no reservatório e criar condições favoráveis para a recuperação do óleo residual em conjunto com a rocha do reservatório. Para tanto, é necessário ocorrer a diminuição da tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo, aumentar o número de capilares, diminuir as forças capilares, aumentar a viscosidade da água do poço, controlar a mobilidade, dilatar o óleo, reduzir a viscosidade do óleo e alterar a molhabilidade da rocha do reservatório.

A molhabilidade, ou seja, a tendência de um fluido aderir a uma superfície sólida, desempenha um papel importante no controle da localização, fluxo e distribuição de fluidos de um reservatório. Essa propriedade pode ser utilizada para auxiliar na recuperação de petróleo.

Segundo (TERRY, 2001) é possível classificar a recuperação avançada de petróleo em quatro categorias:

- i. Processos de inundação miscíveis - incluem processos miscíveis em primeiro contato e processos miscíveis por múltiplos contatos;
- ii. Processos de inundação química - são utilizados polímeros, polímeros micelares e alcalinos de inundação;
- iii. Processos de inundação térmica - incluem água superaquecida, movimentação a vapor e combustão in situ;

iv. Processos de inundação microbiana - utilizam microrganismos para a recuperação de petróleo.

Em geral, processos térmicos (iii) são aplicáveis a reservatórios contendo hidrocarbonetos de cadeias pesadas, enquanto o deslocamento químico (ii) e miscível (i) são utilizados para hidrocarbonetos de cadeia leve.

O fator de recuperação (FR)⁹ do petróleo é, em média, em todo o mundo, em torno de 30% (CURBELO, 2006). Esse baixo índice demonstra o desafio em otimizar a produção petrolífera global e indica uma oportunidade no avanço das tecnologias de recuperação avançada.

A Figura 5 mostra que, em 2020, mais de 42,6% do petróleo extraído por EOR ocorreu por processos de inundação térmica, enquanto 20,0% ocorreram por inundação química, 23,91% pela injeção de CO₂ e 13,19% pela injeção de outros gases. A perspectiva para os anos futuros é o aumento na produção de todos os principais métodos de recuperação avançada. Com maior aumento percentual, a recuperação avançada pela injeção de CO₂ representa uma boa perspectiva de investimento tecnológico para os próximos anos. Portanto, este método será o foco de análise do presente trabalho.

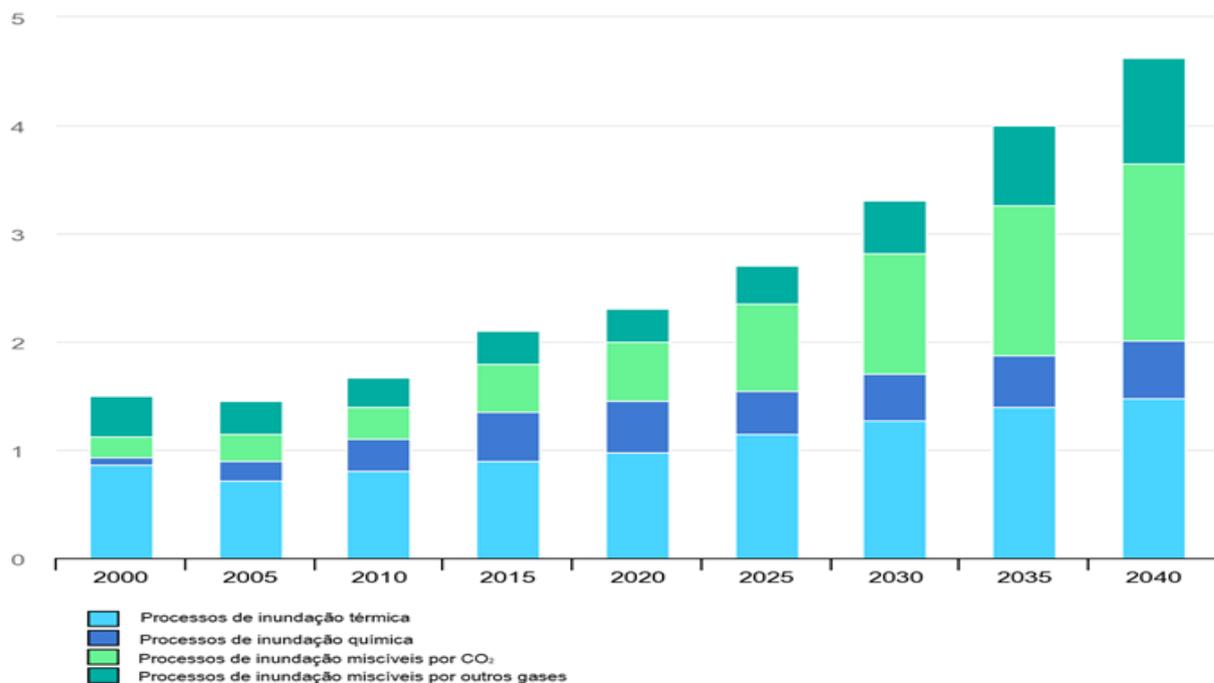


Figura 5 – Gráfico da produção de EOR no cenário de novas políticas, 2000-2040, em milhões de barris por dia (mb/d).

⁹ A porcentagem de petróleo que foi extraída de um poço em relação ao volume total nele existente.

Disponível em: IEA, EOR Productions in the New Policies Scenario, 2000-2040, IEA, Paris.
<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/eor-production-in-the-new-policies-scenario-2000-2040>. Acesso em 28 de maio de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

3.2. EOR pelo método da injeção de CO₂

A injeção de CO₂ em poços de petróleo contribui com aproximadamente 0,5 milhão de barris de petróleo por dia e é especialmente aplicada na extração em reservatórios de hidrocarbonetos de cadeias leves. Espera-se um aumento no uso desse método devido aos benefícios, como o aumento do fator de recuperação (FR) devido à miscibilidade entre o óleo e o CO₂, a redução da liberação de um gás de efeito estufa para a atmosfera e a disponibilidade de CO₂ natural e de baixo custo próximo aos reservatórios.

Em 2017, havia 166 projetos comerciais de injeção de CO₂ em operação globalmente, como mostrado na Figura 6, com destaque para as regiões da Bacia Permiana, nos Estados Unidos, e Weyburn, no Canadá (IEA, 2018). Esse número tende a crescer nos próximos anos devido aos benefícios do uso de CO₂.

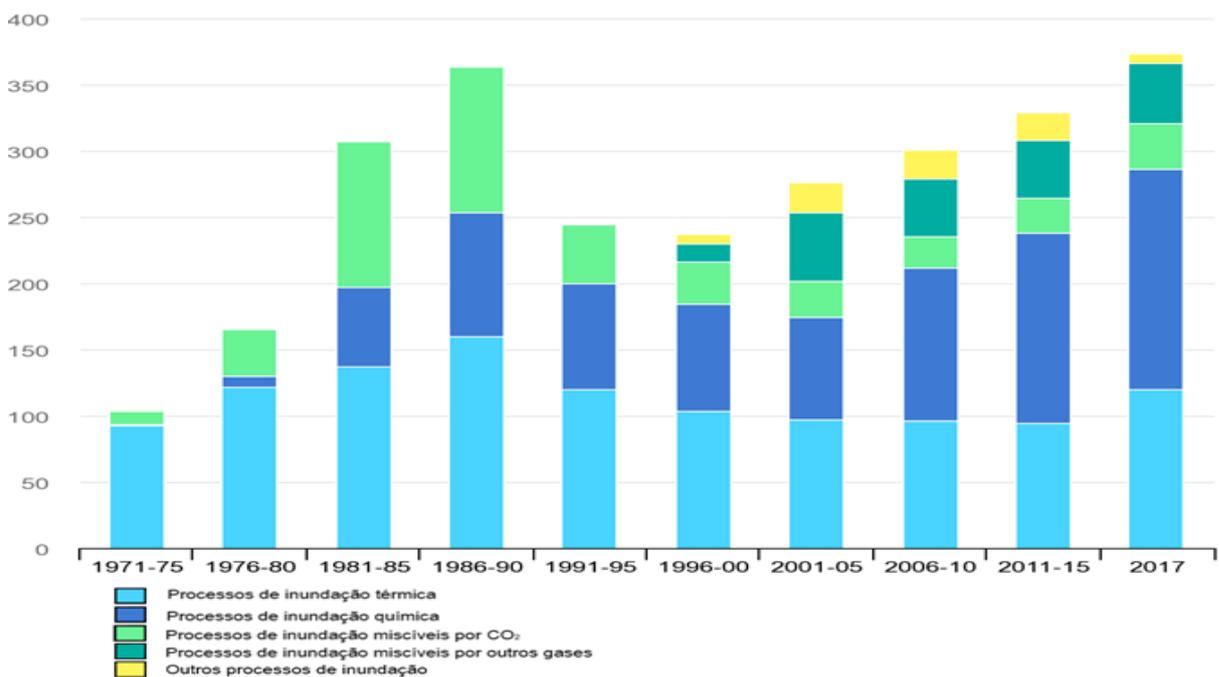


Figura 6 – Gráfico do número de projetos de EOR em operações globais de 1971 - 2017.

Disponível em: IEA, Number of EOR projects in operation globally, 1971-2017, IEA, Paris.
<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/number-of-eor-projects-in-operation-globally-1971-2017>. Acesso em 28 de maio de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

A utilização do CO₂ nesse processo representa significativo impacto na redução da liberação desse gás para a atmosfera. Cerca de 65% do gás carbônico é capturado em atividades industriais em instalações de captura, utilização e armazenamento de carbono em grande escala, e é destinado a operações de petróleo e gás (IEA, 2020),

como apresentado na Figura 7. Dentre os principais usos do CO₂ pela indústria petrolífera estão: a venda para instalações industriais e a injeção para a EOR. Parte do CO₂ injetado permanece interno ao solo e a parte do CO₂ que retorna a superfície é separada por método de destilação e injetada novamente no interior do solo, resultando no armazenamento interno completo do CO₂. Portanto, a fonte de obtenção do CO₂ pode determinar que a emissão do carbono na atmosfera seja neutra, ou até mesmo de carbono negativo (MCGLADE, 2019).

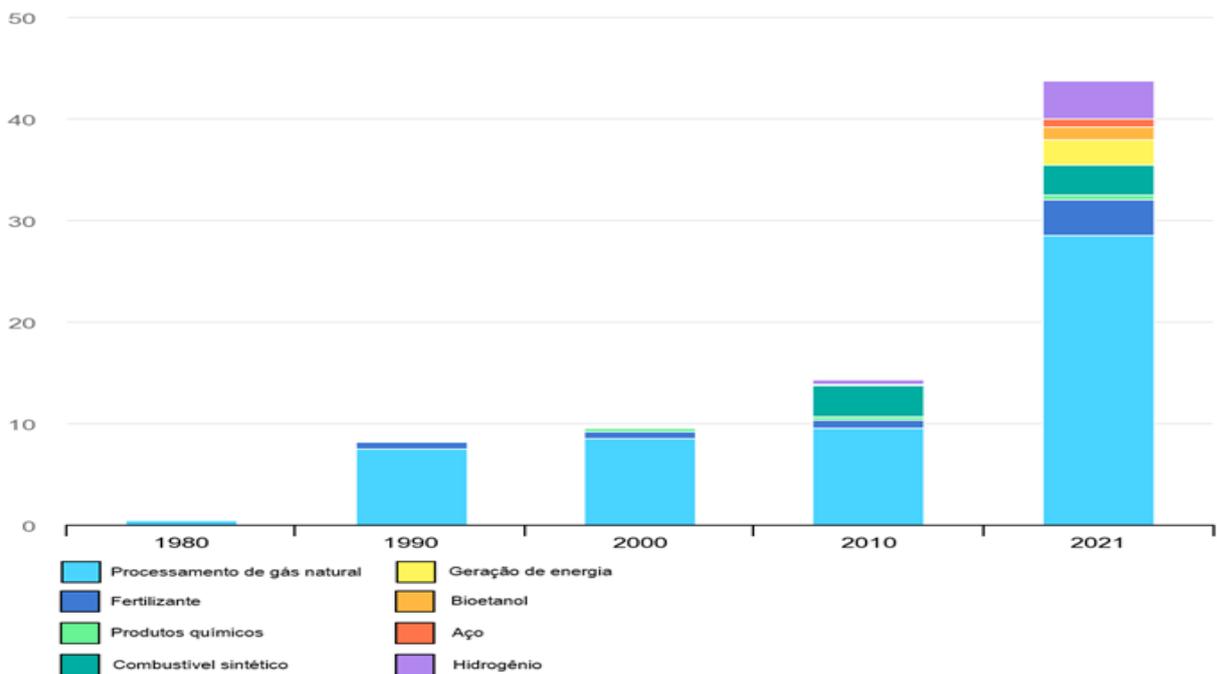


Figura 7 - Gráfico da capacidade mundial de captura de CO₂ em instalações de grande escala por fonte, 1980-2021, em milhões de toneladas de dióxido de carbono (MtCO₂).

Disponível em: IEA, World CO₂ capture capacity at large-scale facilities by source, 1980-2021, IEA, Paris. <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/ccus-facilities-in-operation-by-application-1980-2021>. Acesso em 28 de maio de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

3.2.1. Depósitos subterrâneos de CO₂

Os depósitos subterrâneos são a principal fonte de CO₂ utilizado na recuperação avançada de petróleo, uma vez que são naturalmente formados e estão disponíveis nos campos de petróleo. No entanto, o uso desse CO₂ não resulta em uma redução efetiva das emissões de CO₂. Embora o CO₂ capturado e armazenado no subsolo por meio do sequestro de carbono possa evitar sua liberação na atmosfera, ele não aborda diretamente a fonte original das emissões de CO₂, como a queima de combustíveis fósseis. Portanto, embora o armazenamento subterrâneo do CO₂ possa ser útil para evitar emissões adicionais, não leva a uma redução líquida nas emissões de CO₂. O uso de CO₂ advindo de depósitos subterrâneos, portanto, possui emissão

positiva de CO₂. É importante evidenciar, que a emissão positiva de CO₂ representa um prejuízo ambiental, devido aos impactos amplamente conhecidos da emissão de dióxido de carbono na atmosfera (KEITH, 2019). O modelo de depósitos subterrâneos é apresentado na Figura 8.



Figura 8 – Utilização do CO₂ por depósitos subterrâneos.

Disponível em: <https://www.iea.org/commentaries/can-co2-eor-really-provide-carbon-negative-oil>. Acesso em 28 de maio de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

3.2.2. Fontes antropogênicas gerais de CO₂

Para fontes antropogênicas gerais de CO₂, isto é, fontes provenientes de atividades humanas, que contribuem para a emissão desse gás na atmosfera, podem-se considerar que as emissões de carbono são neutras em termos de suas emissões líquidas. Isso ocorre devido à redução da emissão líquida de CO₂ em comparação com os processos em que o CO₂ não é capturado.

Embora a queima de petróleo resultante da EOR ainda libere CO₂ na atmosfera, o dióxido de carbono capturado e armazenado permanentemente no subsolo compensa parcialmente essas emissões. Por essa razão, o balanço total de carbono é considerado neutro, visto que as emissões de CO₂ prevenidas por sua captura são compensadas pelas emissões resultantes da queima do petróleo. Deve-se destacar que não é possível que a energia gerada seja de baixo carbono ao mesmo tempo em que a injeção de CO₂ para a recuperação do petróleo também seja de baixo carbono, o que impede que esse método de captura de CO₂ seja de carbono negativo (MCGLADE, 2019).

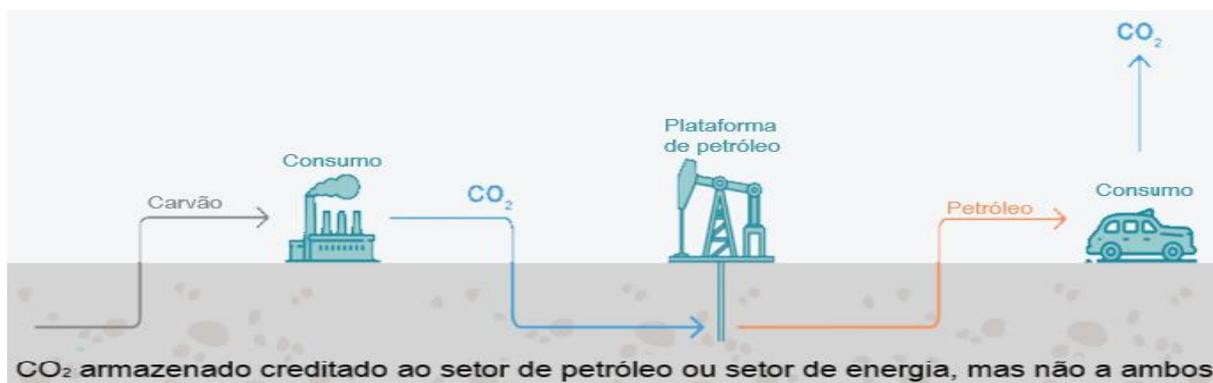


Figura 9 – Utilização do CO₂ por fontes antropogênicas gerais.

Disponível em: <https://www.iea.org/commentaries/can-co2-eor-really-provide-carbon-negative-oil>. Acesso em 28 de maio de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

3.2.3. Conversão de biomassa ou captura direta do ar

Para produzir petróleo de carbono negativo, isto é, que efetivamente reduza as emissões de CO₂ na atmosfera, as usinas devem injetar CO₂ advindo da combustão ou conversão de biomassa ou ter sido capturado diretamente do ar, como apresentado na Figura 10. É essencial também assegurar a integridade do armazenamento do CO₂ para garantir a diminuição das emissões de carbono. McGlade (2019) destaca que as medidas para a garantia dessa integridade são a escolha de locais com geologia adequada para reter o CO₂, evitando poços abandonados que possam permitir o escape de CO₂ para a atmosfera e implementando sistemas de monitoramento e vigilância de campo para identificar possíveis vazamentos. Essas medidas reduzem significativamente o risco de migração do CO₂ injetado de volta à superfície e o consequente aumento da concentração atmosférica de CO₂.

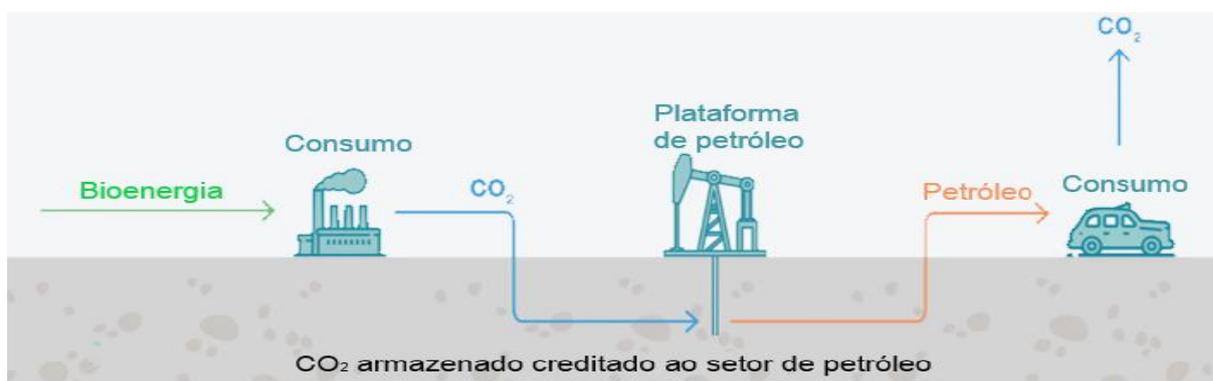


Figura 10 – Utilização do CO₂ bioenergia

Disponível em: <https://www.iea.org/commentaries/can-co2-eor-really-provide-carbon-negative-oil>. Acesso em 28 de maio de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

3.3. Sistema de destilação extrativa para separação de CO₂ e etano em processos de recuperação avançada de petróleo

O processo de exploração e produção de petróleo é complexo e demanda soluções eficientes para a obtenção de um produto de maior qualidade. A exploração das reservas de petróleo é uma etapa crucial para sua posterior utilização. A exploração é conduzida por meio de métodos geofísicos e geológicos, que visam identificar e delimitar as áreas onde há a presença de petróleo. Após a descoberta de uma reserva, são realizadas perfurações exploratórias para avaliar o volume e a viabilidade econômica da extração. Uma vez concluída a fase de exploração, o petróleo é transportado para as refinarias, onde passará por uma série de processos de refino para se obter uma ampla variedade de produtos derivados (ESER, 2022).

A Figura 11 ilustra o fluxograma típico do refino do petróleo, apresentando as principais etapas e unidades de processamento envolvidas. Dentre essas etapas, encontra-se a destilação extrativa, que desempenha um papel crucial na separação do CO₂ da mistura de hidrocarbonetos leves. Essa separação é importante para garantir a eficiência dos produtos derivados desses hidrocarbonetos leves, visto que a presença de CO₂ na mistura de hidrocarbonetos interfere nas propriedades e na qualidade dos produtos obtidos no refino do petróleo (YUAN, 2018)

O CO₂ pode ser corrosivo, contribuir para a formação de depósitos e causar problemas operacionais nas unidades de processamento. Além disso, sua presença pode comprometer o desempenho e a eficiência dos equipamentos utilizados na indústria petroquímica. Após a destilação extrativa, os hidrocarbonetos leves, livres do CO₂, seguem para outras unidades de processamento, como o craqueamento catalítico, dessulfurização, desparafinamento, entre outros, para a produção de uma ampla gama de produtos refinados. Entre esses produtos estão a gasolina, o querosene, os óleos lubrificantes, o diesel, o asfalto, e outros, que serão utilizados em diversas indústrias e processos cotidianos (ESER, 2022).

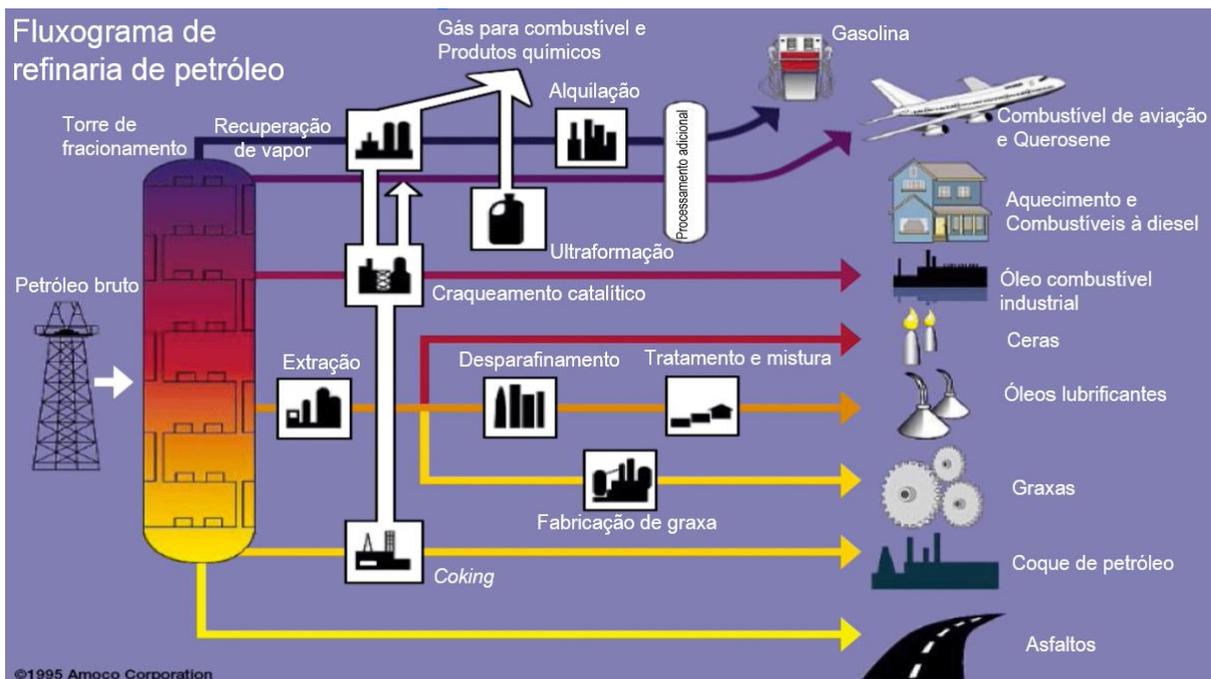


Figura 11 - Diagrama do processo de exploração e produção de petróleo

Disponível em: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/overview-refinery-products-and-processes>.

[Modificado: traduzido para o português].

Antes da separação do dióxido de carbono da mistura de hidrocarbonetos é necessário realizar uma pré-separação do metano dos demais elementos, por meio de uma coluna de destilação criogênica, operada a alta pressão, conhecida como coluna desmetanizadora. Nessa etapa, obtém-se o metano como produto de topo, enquanto os demais hidrocarbonetos misturados ao CO₂ formam o produto de fundo. Essa etapa é fundamental para que a coluna de destilação extrativa, que vem na sequência do processo, possa se concentrar na separação específica do CO₂ e do etano, garantindo uma maior eficiência e seletividade no processo de recuperação avançada de petróleo (LUYBEN,2013).

O metano obtido nesse processo é amplamente utilizado na produção de energia, sendo o principal componente do gás natural. Ele é utilizado na geração de energia elétrica, aquecimento e combustível para veículos, além de ser empregado na indústria química para uma ampla gama de produtos, como plásticos, fertilizantes, solventes, corantes e produtos farmacêuticos. O metano também serve como matéria prima na produção de hidrogênio por meio de processos de reforma a vapor, nos quais é convertido de gás de síntese, seguido da purificação e obtenção do hidrogênio. Além disso é utilizado como combustível em processos industriais que requerem calor, como fundições de metais, secagens de produtos agrícolas e geração de vapor. Por

fim, pode ser utilizado como combustíveis em veículos, seja diretamente em motores a gás natural comprimido ou gás natural liquefeito, ou como matéria-prima para a produção de combustíveis sintéticos, como o metanol (Nawaz *et al.*, 2010). A Figura 12 mostra o processo de desmetanização do petróleo.

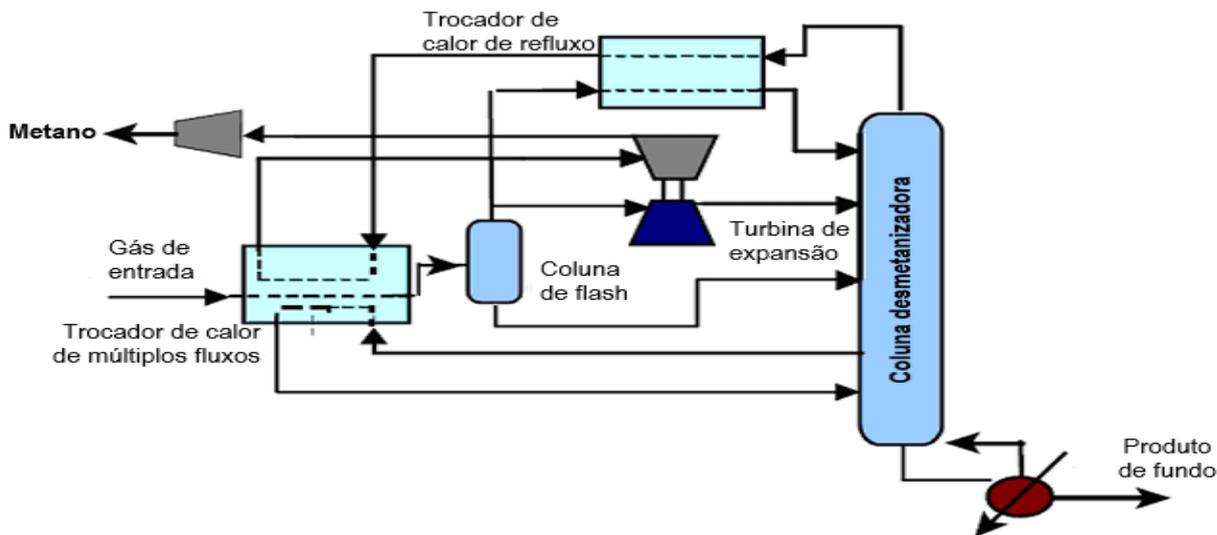


Figura 12 – Processo de desmetanização do petróleo.

Disponível em:

<https://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/distillation10/DA2010%20Conference%20Proceedings/1.%20Energy%20Efficiency/PO02%20Nawaz%20Synthesis%20and%20Optimization%20of%20Demethanizer.pdf>. Acesso em 04 de junho de 2023. [Modificado: traduzido para o português].

Após o processo de desmetanização, a separação do dióxido de carbono da mistura de hidrocarbonetos é conduzida em duas colunas de destilação simples, consecutivas, conforme mostrado na Figura 13. A primeira coluna (C1) tem a função destilar o CO₂, obtendo-o como produto de topo. Já a segunda coluna (C2) é responsável por concentrar o etano na sua corrente de topo, mantendo a mistura dos demais hidrocarbonetos presentes no produto de fundo. Esse processo ocorre em baixa temperatura e alta pressão e tem como objetivo superar desvantagens identificadas em outros sistemas típicos de remoção de gases ácidos, como a absorção química com aminas e o processo de permeação de membrana. A alta pressão também possibilita a modificação da composição, quantidade e custo do processamento de gás necessário para a separação e reciclagem dos produtos principais ao longo de todo o projeto (HONG e KOBAYASHI, 1986).

Lastari *et al.* (2011) descreveram as desvantagens da absorção química com aminas e do processo de permeação de membrana para a remoção de dióxido de carbono. A absorção química com amina requer uma quantidade significativa de solvente e gera CO₂ como um produto gasoso de baixa pressão, que deve então ser

liquefeito ou comprimido para possível sequestro geológico. Da mesma forma, o processo de membrana produz um CO₂ de baixa pressão como produto além de submeter o sistema a uma elevada queda de pressão. Em contrapartida, a destilação a baixa temperatura, produz simultaneamente CO₂ de alta pressão, gera produtos de diferentes hidrocarbonetos e liquefaz parcialmente o petróleo. A escolha desse processo implica em dois problemas inerentes a presença de CO₂ no sistema: a formação de CO₂ sólido durante o processo de desmetanização e a existência de um azeótropo do CO₂ e etano. Esses desafios podem ser superados com a reciclagem de parte do produto de fundo na coluna de recuperação, atuando como solvente na coluna extrativa.

A formação da mistura azeotrópica do dióxido de carbono e etano na pressão da corrente de produto da coluna C1 é definitiva para a escolha da destilação em baixa temperatura e alta pressão, bem como para utilização da corrente de fundo da coluna C2 como solvente do sistema de destilação extrativa da primeira coluna. A formação da mistura azeotrópica pode ser observada na Figura 13, no ponto em que a fração molar de CO₂ na fase líquida é igual a sua fração molar na fase vapor. Essa mistura azeotrópica é classificada como azeótropo de mínimo em temperatura, visto que no ponto em que a fração molar nas fases líquidas e vapor é a mesma a temperatura é a mínima.

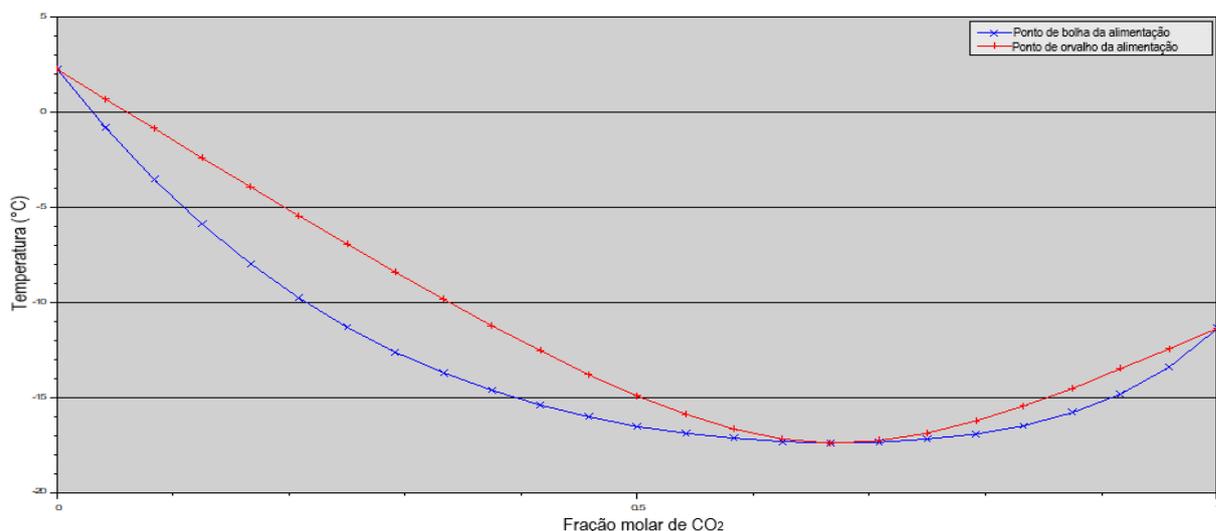


Figura 13 – Diagrama de fases Tx de fração molar de CO₂ + etano a pressão constante de alimentação
Disponível em: Disponível em: <https://1drv.ms/u/s!ApWkffXkmVv7ilha3iA4OXC9uplUxw?e=zbmEdC>

A Figura 14 demonstra a ação do solvente na separação da mistura azeotrópica de CO₂ e etano. A curva $y=x$ representa a região possível da existência de azeótropo,

visto que a fração molar de líquido e vapor nessa curva é igual. Assim, é possível observar que o aumento da concentração de pentano, presente no solvente, distancia a mistura da região azeotrópica, pela interação do CO₂ com o pentano. Lastari *et al.* (2011) definem que quantidade mínima de solvente necessária em uma alimentação azeotrópica fixa, com uma pureza de produto especificada, é determinada pelo equilíbrio entre líquido e vapor na coluna. Esse equilíbrio é influenciado por parâmetros operacionais, como pressão e temperatura, além das etapas de entrada da alimentação e do solvente.

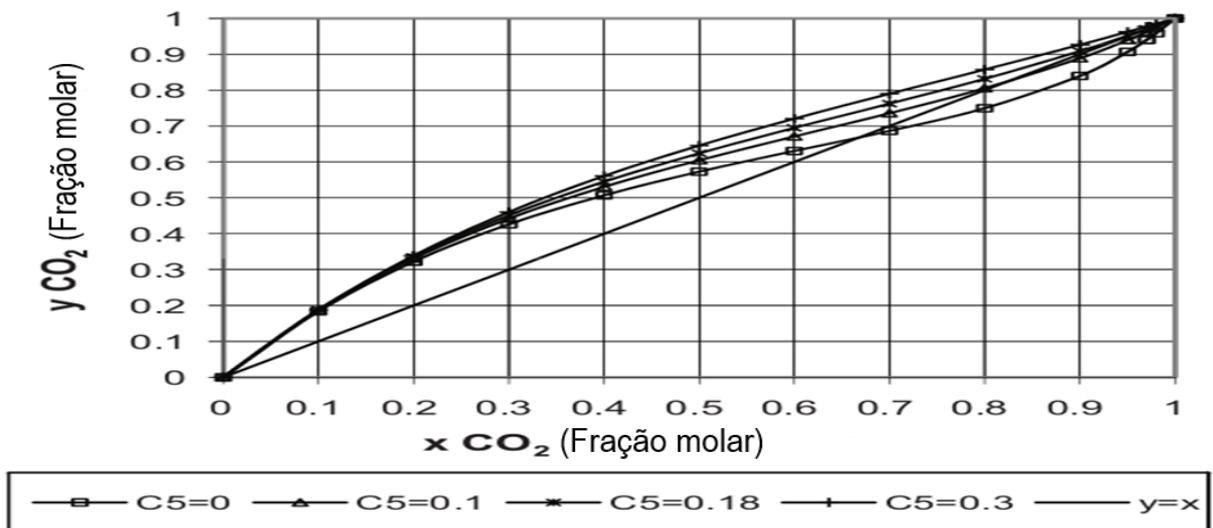


Figura 14 -Influência da concentração de propano na solubilidade do dióxido de carbono [traduzido para o português].

Disponível em: [CEP:PI | Chemical Engineering and Processing - Process Intensification | Journal | ScienceDirect.com by Elsevier](https://www.sciencedirect.com/journal/chemical-engineering-and-processing-process-intensification) Acesso em: 18 de junho de 2023

3.3.1. Princípios de funcionamento do sistema de destilação extrativa para separação de CO₂ e etano

De acordo com a simulação realizada por Luyben (2013), as duas colunas C1 e C2 possuem 51 pratos teóricos e operam a 24 atm. O fluido é alimentado em fase gasosa com uma vazão molar de 14.400 kmol/h. A fração molar de alimentação é de 32,25% de dióxido de carbono, 46,23% de etano além de conter propano, n-butano, isobutano, n-pentano e isopentano como componentes residuais. A simulação da separação foi feita no estado estacionário e usando a equação de estado de Peng-Robinson para representar o comportamento termodinâmico do sistema. O diagrama PFD do sistema de destilação extrativa de CO₂ é apresentado na Figura 15.

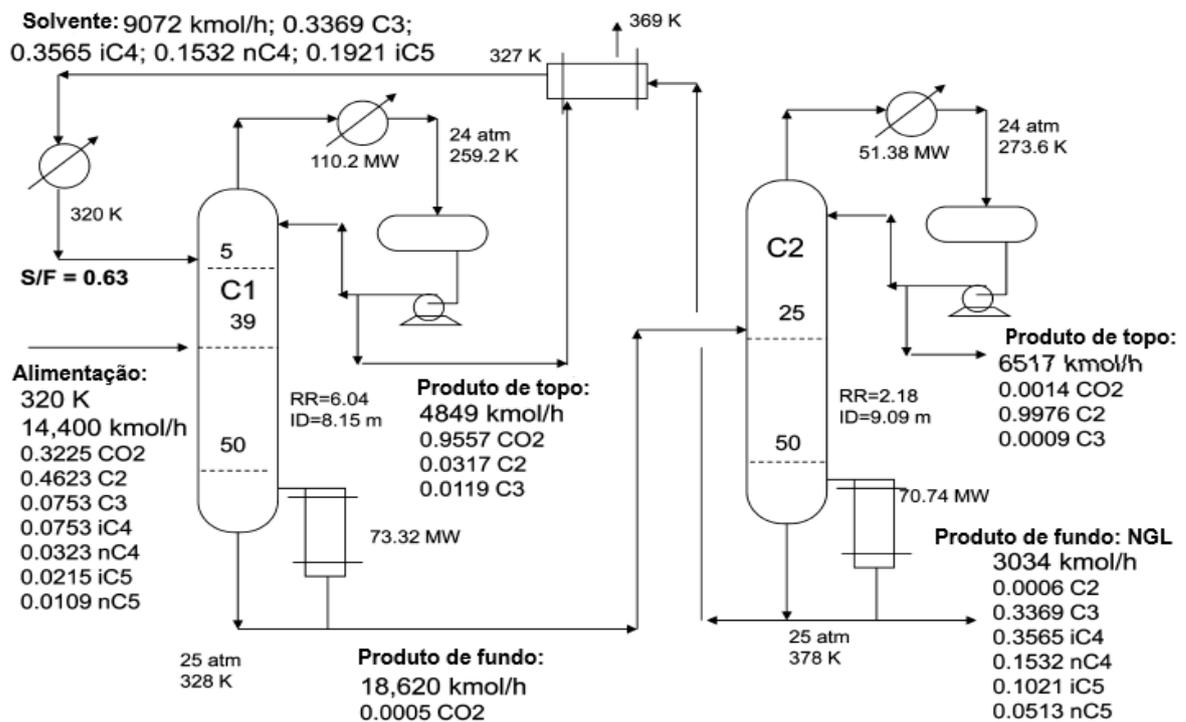


Figura 15 – Diagrama do tipo PFD do sistema de destilação extrativa de CO₂.

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A primeira coluna de destilação (C1) é extrativa e apresenta diferenças em relação ao solvente utilizado em destilações extrativas convencionais, sendo esse o principal aspecto referente a essa etapa. Em geral, o solvente utilizado na destilação extrativa deve ter composição diferente das substâncias alimentadas no sistema e seguir critérios específicos. Primeiramente, ele deve ser capaz de interagir seletivamente com a substância a ser purificada, permitindo a formação de ligações mais fortes com o produto e, por consequência, sua melhor separação. Em segundo lugar, deve ter um ponto de ebulição mais alto do que a substância a ser purificada, permitindo que a destilação ocorra a uma temperatura mais baixa e evitando reações secundárias e degradação do produto. Por fim, deve aumentar a diferença de volatilidade entre as substâncias a serem separadas, medida pelo fator de enriquecimento, que é a razão entre a volatilidade da substância alvo na presença e na ausência do solvente. O ideal é que o solvente tenha um alto fator de enriquecimento para a substância alvo e baixo para as impurezas.

No caso em estudo, o solvente utilizado é proveniente do reciclo do produto de fundo da coluna de recuperação e é composto por hidrocarbonetos de cadeia longa, presentes na alimentação da coluna. Sua fração molar consiste em 33,69% de

propano, 35,65% de isobutano, 15,32% de n-butano, além de pequenas quantidades de isopentano e n-pentano. Também contém uma quantidade residual de etano (0,06%). Portanto, o solvente é muito mais semelhante ao etano (*heavy key*) do que ao dióxido de carbono (*light key*).

Luyben (2013) analisou os parâmetros vazão de solvente (S) e razão de refluxo (RR) utilizando o simulador de processos *Aspen Plus* com a função *spec/vary*, que permite especificar valores para determinados parâmetros de um modelo e, em seguida, variar esses valores dentro de um intervalo definido para avaliar o comportamento do modelo sob diferentes condições. A composição do produto de fundo foi mantida 0,06% de CO₂. Observou-se uma relação não-monotônica em relação a razão de refluxo, ou seja, em determinado ponto da reação, a vazão de solvente começa a diminuir à medida que a razão de refluxo aumenta. No pico da razão de refluxo, aumentar a vazão de solvente, aumenta a pureza do dióxido de carbono destilado; porém, para a faixa de baixa razão de refluxo, o aumento da vazão de solvente gera menor pureza do destilado, como mostrado na Figura 16(a).

Em relação às impurezas, etano e propano, no destilado, há uma diferença inversamente proporcional. O aumento da razão de refluxo aumenta a concentração de etano no destilado, enquanto diminui a concentração de propano. Quanto à vazão de solvente, seu aumento causa uma diminuição na concentração de etano no destilado, ao mesmo tempo que aumenta a concentração de propano, conforme mostrado na Figura 16(b). A partir dessa análise, foi possível definir o ponto ótimo para a razão de refluxo e vazão de solvente, maximizando a pureza do destilado, ou seja, aumentando a concentração de dióxido de carbono, enquanto minimiza suas impurezas, reduzindo a concentração de etano e propano.

Algumas especificações dos parâmetros ótimos do sistema, determinadas por Luyben (2013) são apresentadas a seguir. A vazão de solvente é de 9.072 kmol/h, e a razão de refluxo é de 6,035. A potência do *reboiler* é de 73,32 MW (vapor de baixa pressão a 328 K) e a do condensador é de 110,2 MW, a 259,2 K. A vazão molar do destilado é de 4.849 kmol/h, com predominância de dióxido de carbônico, representando 95,57% em fração molar, e impurezas de 3,17% de etano e 1,19% de propano. A vazão molar do produto de fundo é de 18.620 kmol/h e contém a maior

parte dos componentes etano e hidrocarbonetos de cadeia longa. O diâmetro da coluna é de 8,15 m, com bandejas de dois passes.

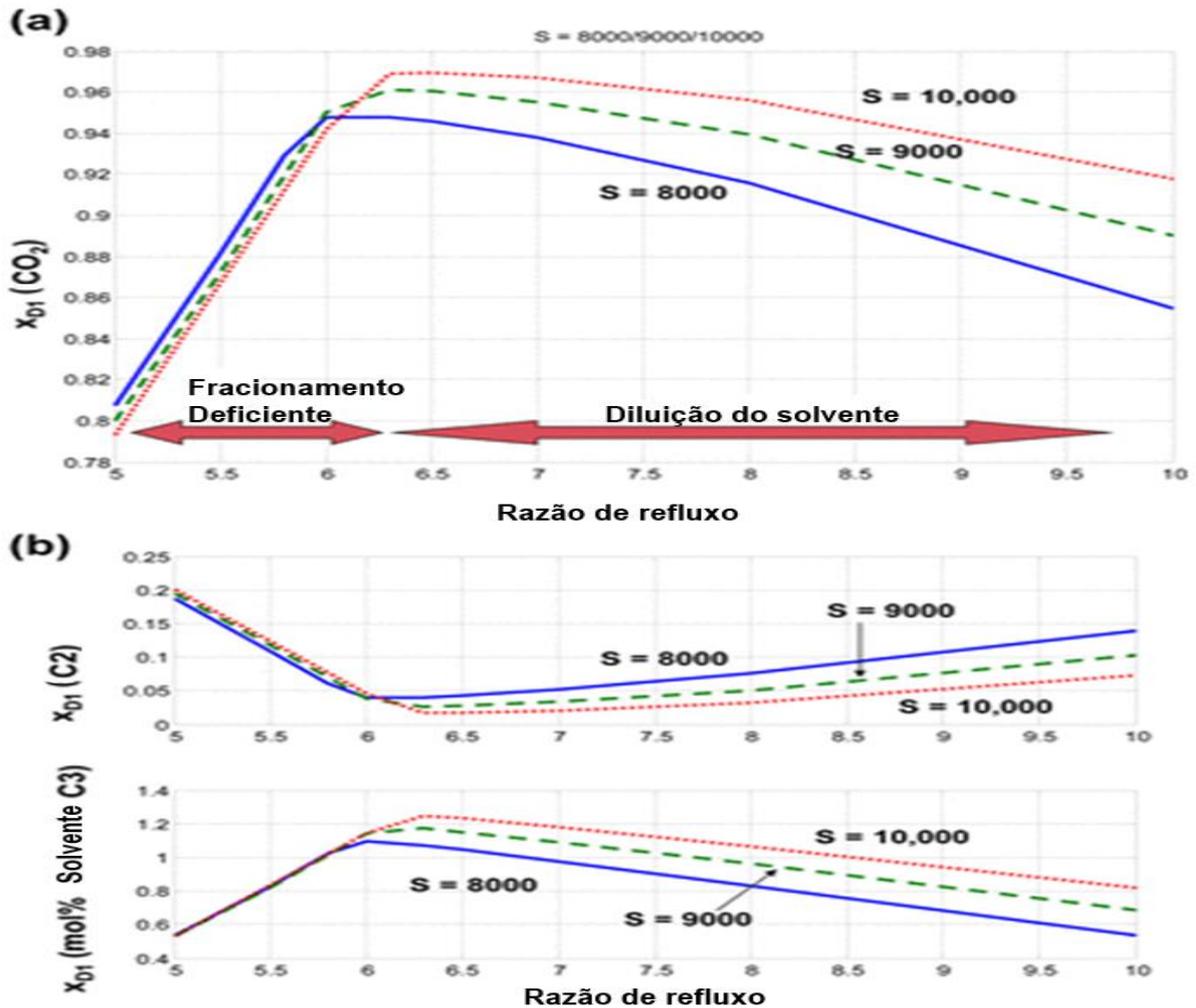


Figura 16 – (a) Efeito da razão de refluxo (RR) e da vazão de solvente (S) na pureza do destilado da coluna C1. (b) Efeito da razão de refluxo (RR) e da vazão de solvente (S) na impureza do destilado da coluna C1. Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A segunda coluna de destilação (C2) é destinada à recuperação dos hidrocarbonetos de cadeias curtas. Com o objetivo de atender às especificações do projeto, a corrente de fundo da coluna extrativa é alimentada na bandeja 25 da coluna de recuperação. O objetivo é garantir 0,009% de propano no destilado e uma pureza de 99,76% de etano e impurezas de CO₂ em apenas 0,14%. Para alcançar essas especificações, é necessária uma razão de refluxo de 2,177. O *reboiler* deve ter potência de 70,74 MW e o condensador, de 51,38 MW. A coluna tem um diâmetro de 9,09 m com bandejas de dois passes.

A corrente de fundo é dividida em GNL (3.034 Kmol/h) e solvente alimentado à coluna extrativa. O GNL passa por uma sequência de colunas de destilação para separação em correntes de propano, iC_4 , nC_4 e C_5 . O sistema utiliza um solvente especial, composto por propano e componentes mais pesados da alimentação original do sistema. Essa característica evita a necessidade de adicionar um terceiro componente, reduzindo as perdas de solvente nas correntes de produto e eliminando a necessidade de reposição. É importante ressaltar que essa abordagem permite que o solvente seja recuperado e reutilizado no processo.

3.4. Controle da planta de colunas de destilação extrativa convencionais

Os sistemas de controle das colunas de destilação extrativa convencionais seguem o padrão de controle de temperatura em um único extremo, com a vazão do solvente sendo proporcional à vazão de alimentação, conforme definido por Grassi (1992). No entanto, o sistema estudado apresenta duas especificidades principais que exigem um esquema de controle diferente. A primeira é a utilização da razão entre o refluxo e a alimentação (R/F) para as duas colunas, seguida pela seleção do prato de controle de temperatura das colunas como crítico. A escolha do prato de controle de temperatura é um aspecto crucial desse novo esquema de controle. As temperaturas dos pratos são controladas manipulando a potência do *reboiler* por meio de *loops* com atrasos de 1 minuto e ajustados com base em teste de *feedback* de relé e aplicação das regras de ajuste de Tyreus-Luyben. As pressões das colunas são controladas pela manipulação as potências do condensador, utilizando o ajuste padrão do simulador de processos *Aspen Plus*. Os níveis do tambor de refluxo e da base são controlados por controladores proporcionais ($K_c = 2$), que manipulam as vazões de destilado e fundo, respectivamente.

A semelhança molecular entre o solvente e o soluto do sistema em estudo impede o controle adequado do dióxido de carbono destilado na coluna extrativa por meio do controle convencional, portanto, é definido para contornar esse problema a utilização da coluna extrativa, com reciclo do produto da coluna C2.

3.4.1. Coluna extrativa

Para determinar o prato ideal para o controle de temperatura, Luyben (2013) realizou uma análise do perfil de temperatura por prato juntamente com o perfil de

composições do sistema. A Figura 17 mostra um aumento da inclinação da curva de temperatura a partir dos pratos 25 e 48. Portanto, o controle de temperatura nesses pratos permite uma maior estabilidade do sistema de destilação.

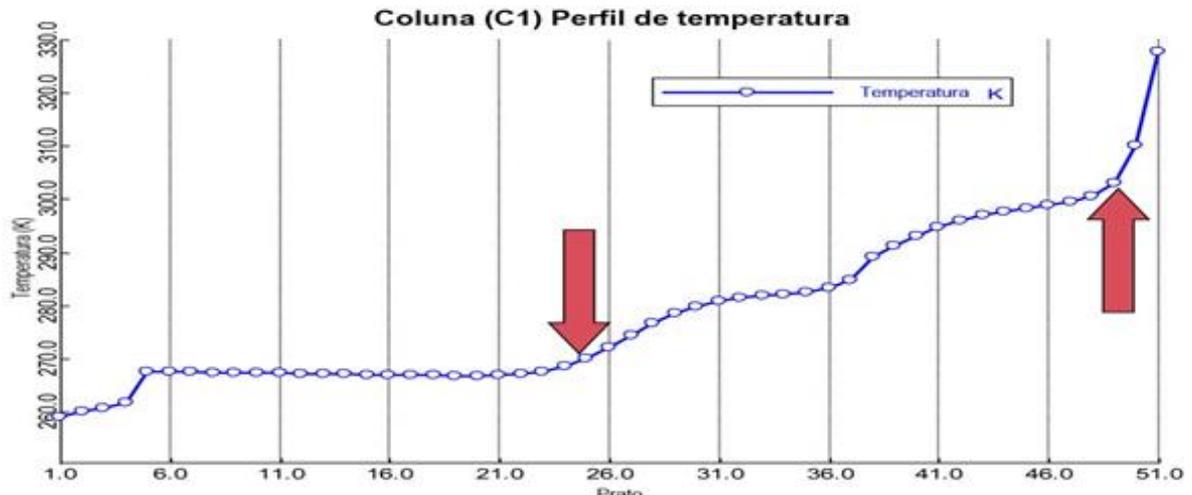


Figura 17 - Perfil de temperatura da coluna extrativa (C1).

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A definição do prato de controle mais eficiente se dá pela análise consecutiva da composição do dióxido de carbono e etano dentro da coluna extrativa, que possui maior inclinação na curva dos dois produtos por volta do prato 25, conforme mostrado na Figura 18. Espera-se, portanto, que o controle da coluna extrativa seja mais efetivo no prato 25, o que é confirmado posteriormente.

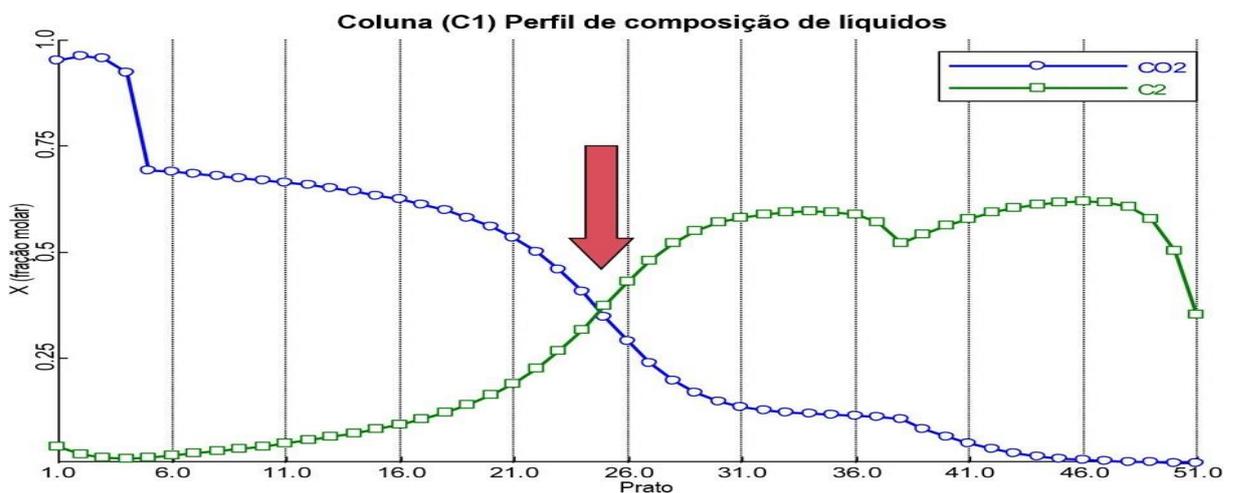


Figura 18 - Perfil de composição de líquidos da coluna extrativa (C1).

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A análise de sensibilidade é utilizada para avaliar a resposta de um processo de destilação extrativa às variações na composição de entrada na coluna de destilação. Luyben (2013) examinou a sensibilidade da composição da alimentação

em relação a dois parâmetros principais do sistema: a razão do refluxo pela alimentação (R/F) e a razão de refluxo (RR). Os resultados dessa análise, apresentados na Tabela 1, mostram como a razão de refluxo e a vazão de refluxo mudam em diferentes composições de alimentação, mantendo as especificações do produto em ambas as extremidades da coluna. A escolha do segundo grau de liberdade de controle dependerá da natureza das perturbações que podem afetar o sistema.

Tabela 1 - Sensibilidade da composição de alimentação: coluna extrativa

Variação	Composição de alimentação (%molar)		RR	Vazão de refluxo (Kmol/h) ¹⁰
	CO ₂	C ₂ H ₆		
	37,25	41,23	5,054	28.487
	32,25	46,23	5,999	29.265
	27,25	51,23	7,253	29.265
			37%	4,8%

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A Tabela 1 foi construída utilizando-se o simulador de processos *Aspen Plus* com a função spec/vary, mantendo a fração molar de CO₂ em 0,06% no produto de fundo e a fração molar de etano em 3,17% no produto de topo. Ao variar a composição molar da alimentação, é possível observar o comportamento da razão de refluxo e da vazão de refluxo no sistema. Conclui-se a partir dos resultados da Tabela 1, que a razão do refluxo pela alimentação (R/F) é o parâmetro que deve ser mantido constante, pois e apresentou menor variação percentual ao manipular a composição da alimentação do sistema.

Para sistemas com razões de refluxo elevadas¹¹, deve-se considerar o controle do nível do tambor de refluxo. Richardson (APUD LUYBEN,1992) estabeleceu como regra que o controle do nível deve ser realizado com base na maior vazão. Portanto, em colunas com altas razões de refluxo, o nível do tambor de refluxo deve ser controlado pelo refluxo (LUYBEN, 1992).

Utilizar destilado para controlar o nível do tambor de refluxo pode causar grandes variações na sua vazão, o que pode afetar os processos que ocorrem na

¹⁰ Considerando a vazão de alimentação constante igual a 14.400 Kmol/h.

¹¹ Uma razão de refluxo é considerada elevada quando seu valor é maior que 3.

região a jusante¹² da coluna de destilação. Para controlar o nível de refluxo, é recomendado o uso do refluxo como variável manipulada, já que a razão de refluxo na coluna extrativa é de 6,04. No entanto, essa abordagem impede o uso da estrutura de controle de refluxo para lidar de forma mais eficiente com perturbações na composição da alimentação, como mencionado anteriormente.

No modelo de estudo, perturbações de alta frequência não são comuns, uma vez que a alimentação é proveniente de um poço de petróleo ou gás natural. Portanto, a escolha entre o controle R/F e o controle RR não deve ser crítica. As simulações realizadas mais tarde evidenciam que não há mudanças expressivas na vazão do destilado.

3.4.2. Coluna de recuperação

Para a coluna de recuperação, a mesma análise anterior referente ao perfil de temperatura por prato juntamente com o perfil de composições do sistema é realizada, utilizando-se os principais componentes dessa coluna: o etano e o propano. Em análise semelhante, define-se o prato 14 como o que permite um controle eficaz de temperatura, como mostrando na Figura 19.

¹² Área localizada após a coluna de destilação, onde ocorrem os processos subsequentes ao processo de destilação

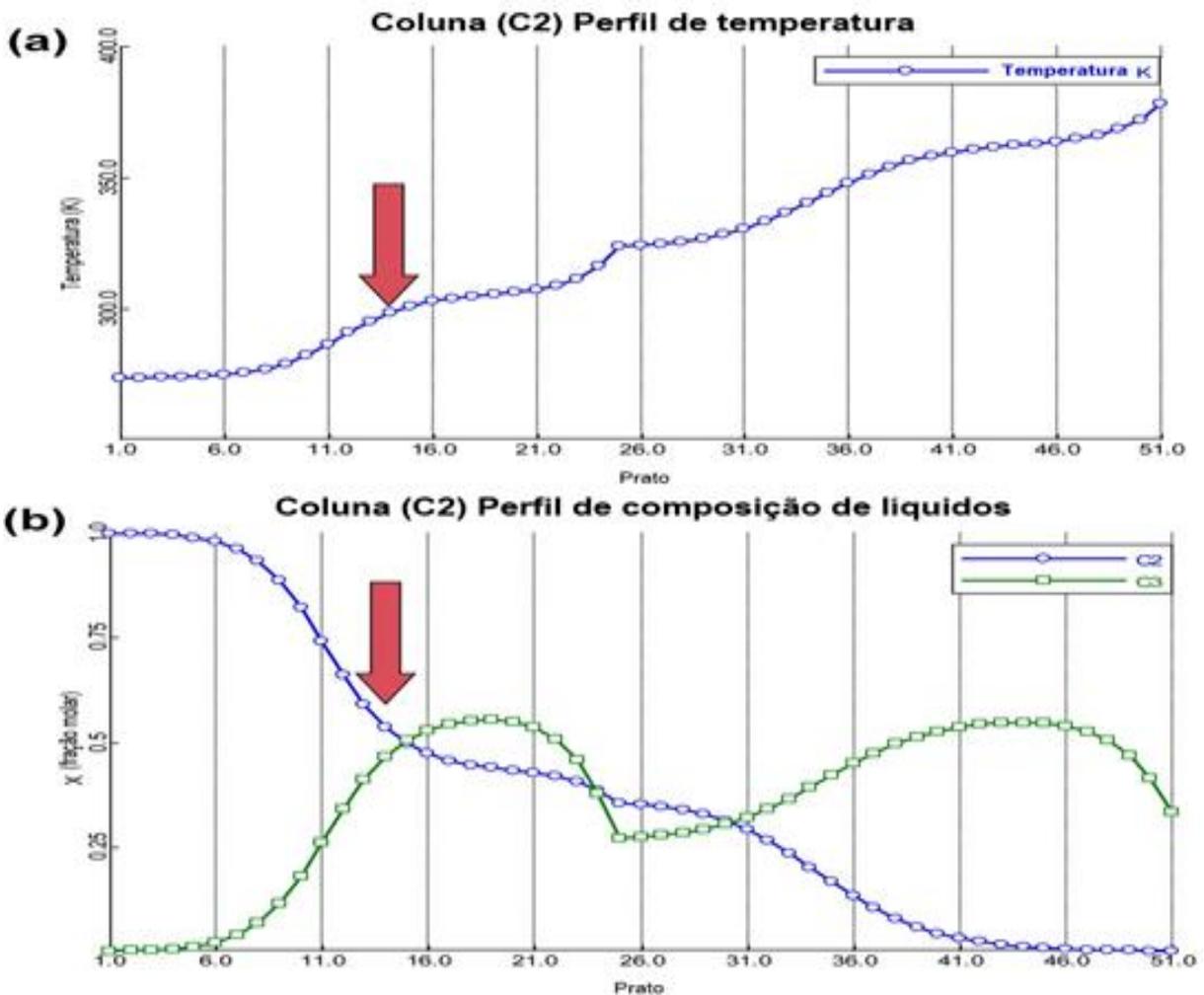


Figura 19 - (a) Perfil de temperatura da coluna de recuperação (C2). (b) Perfil de composição de líquidos da coluna de recuperação(C2).

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

Tabela 2 - Sensibilidade da composição de alimentação: coluna de recuperação

Variação	Composição de alimentação (%molar)		RR	Vazão de refluxo (Kmol/h) ¹³
	CO ₂	C ₂ H ₆		
	39,99	16,58	1,830	13.569
	34,99	21,58	2,174	14.102
	29,99	26,58	2,617	14.552
			36%	7%

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

Os resultados da análise de sensibilidade da composição do sistema, apresentados na Tabela 2, indicam a utilização de uma estrutura de controle refluxo-

¹³ Considerando a vazão de alimentação constante igual a 18.620 Kmol/h.

alimentação. É importante ressaltar que a taxa de refluxo nessa coluna é de 2,16, o que não entra em conflito com os princípios da destilação descritos anteriormente.

3.5. Resultados obtidos

3.5.1. Controle de temperatura no prato 48

Realizou-se uma análise do sistema de controle com o objetivo de regular a temperatura do prato 48, por meio de uma perturbação de 20% na vazão de alimentação. As linhas contínuas representam a perturbação positiva, enquanto as linhas tracejadas representam a perturbação negativa. A presença do *reboiler* garantiu a estabilidade da temperatura do prato 48, e as vazões do destilado e do produto de fundo foram ajustadas gradualmente pelos controladores proporcionais presentes no tanque de refluxo e no ponto de coleta da base. O controle da temperatura próximo à base da coluna teve um impacto na redução da pureza do destilado na coluna extrativa, conforme a taxa de transferência diminuiu. Observou-se que o prato 48 possui uma menor pressão em comparação aos pratos mais próximos do topo, uma vez que a pressão é mantida constante no condensador. Portanto, essa diferença resultou em uma menor eficiência, e, conseqüentemente, as vazões de vapor e líquido na coluna são reduzidas.

Conseqüentemente, a uma temperatura controlada constante, mas com uma pressão mais baixa, houve uma menor presença do componente do dióxido de carbono, componente mais volátil, e uma maior presença do etano, componente menos volátil, no prato em análise. Esse desequilíbrio causou um deslocamento ascendente do perfil de composição na coluna e um aumento da presença de impurezas de etano no destilado. A Figura 20 demonstra que tanto a composição do destilado quanto a temperatura da coluna de recuperação foram controladas de maneira efetiva.

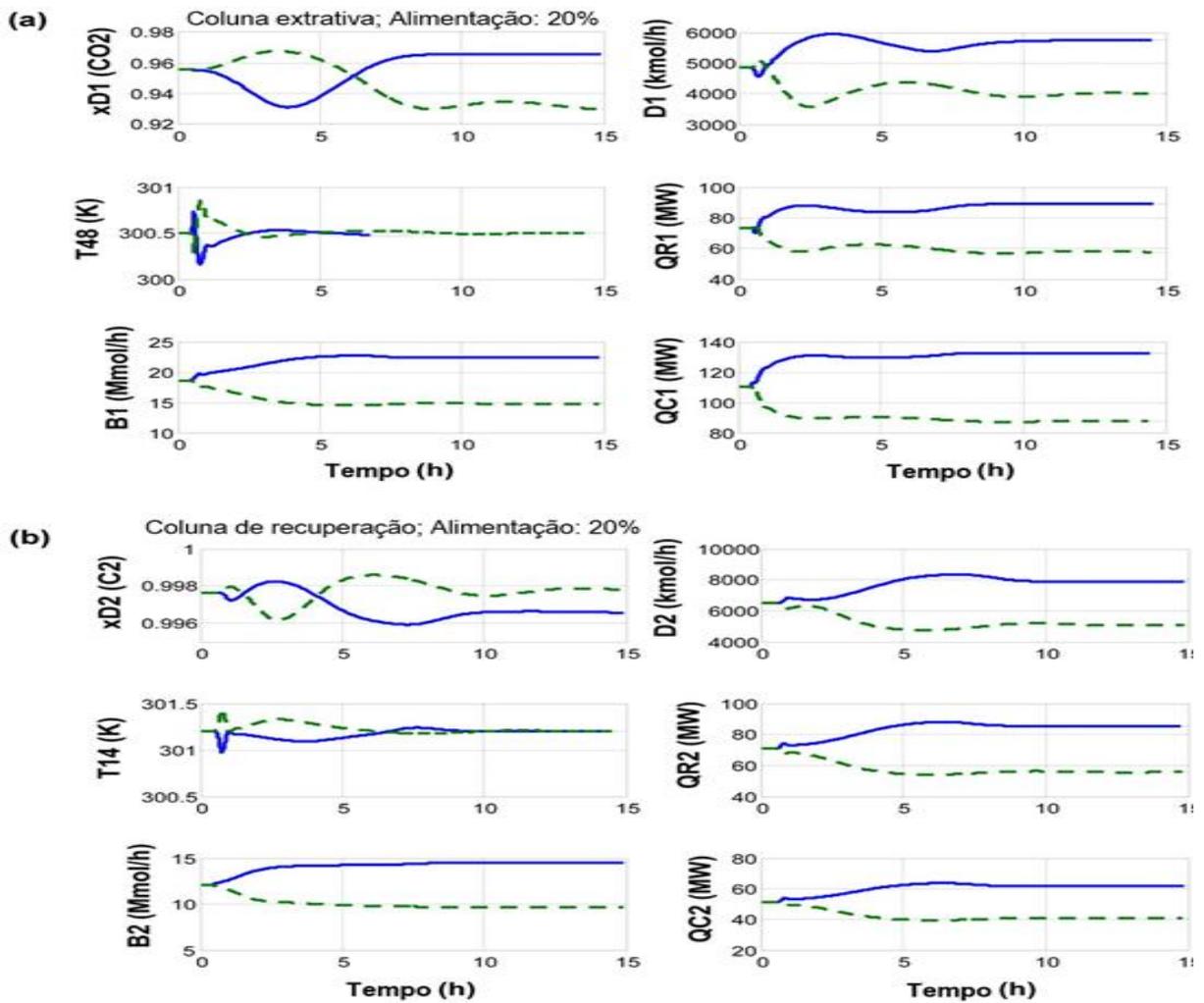


Figura 20 - (a) Coluna extrativa: prato 48; distúrbios de 20% na taxa de alimentação. (b) Coluna de recuperação: estágio 14; distúrbios de 20% na taxa de alimentação.

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

3.5.2. Controle de temperatura no prato 25

Conduziu-se inicialmente uma análise comparativa entre o controle de temperatura no prato 48 no prato 25. A Figura 21 ilustra a resposta do prato 48 (representado por linhas contínuas) e do prato 25 (representado por linhas tracejadas) frente a uma redução de 20% na vazão de alimentação. Observou-se que essa alteração teve um impacto limitado na coluna extrativa, a qual se manteve próximo ao valor estabelecido, devido à pequena alteração da impureza do etano.

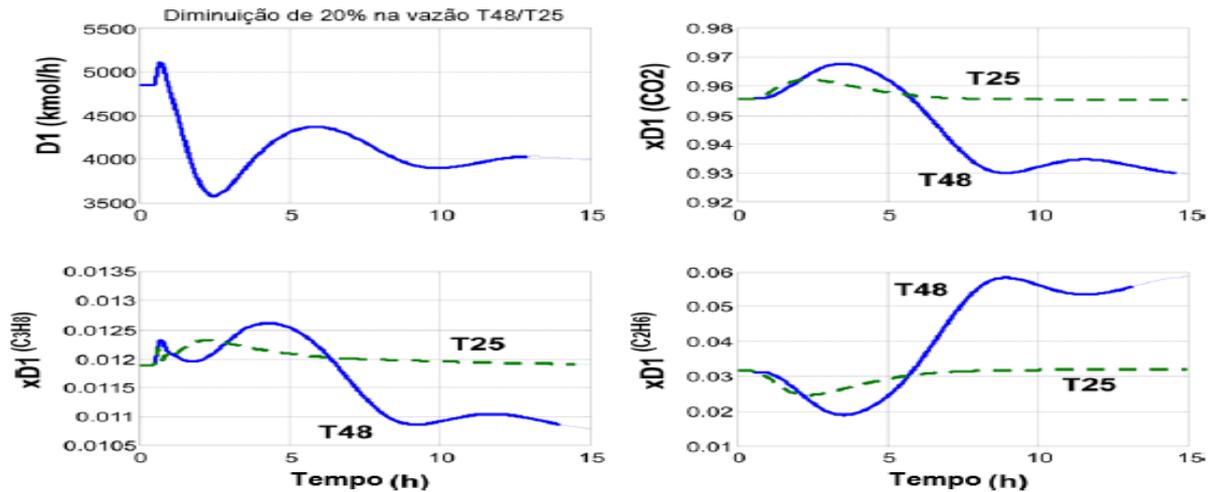


Figura 21 - Coluna extrativa com T48 ou T25: redução de 20% na vazão de alimentação.
Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A Figura 22 apresenta a análise das respostas da coluna extrativa e de recuperação diante de perturbações, positivas e negativas, de 20% na vazão no prato 25. As linhas contínuas representam incrementos na vazão enquanto as linhas tracejadas indicam reduções. As purezas dos produtos na coluna extrativa e na coluna de recuperação são mantidas próximas às suas especificações.

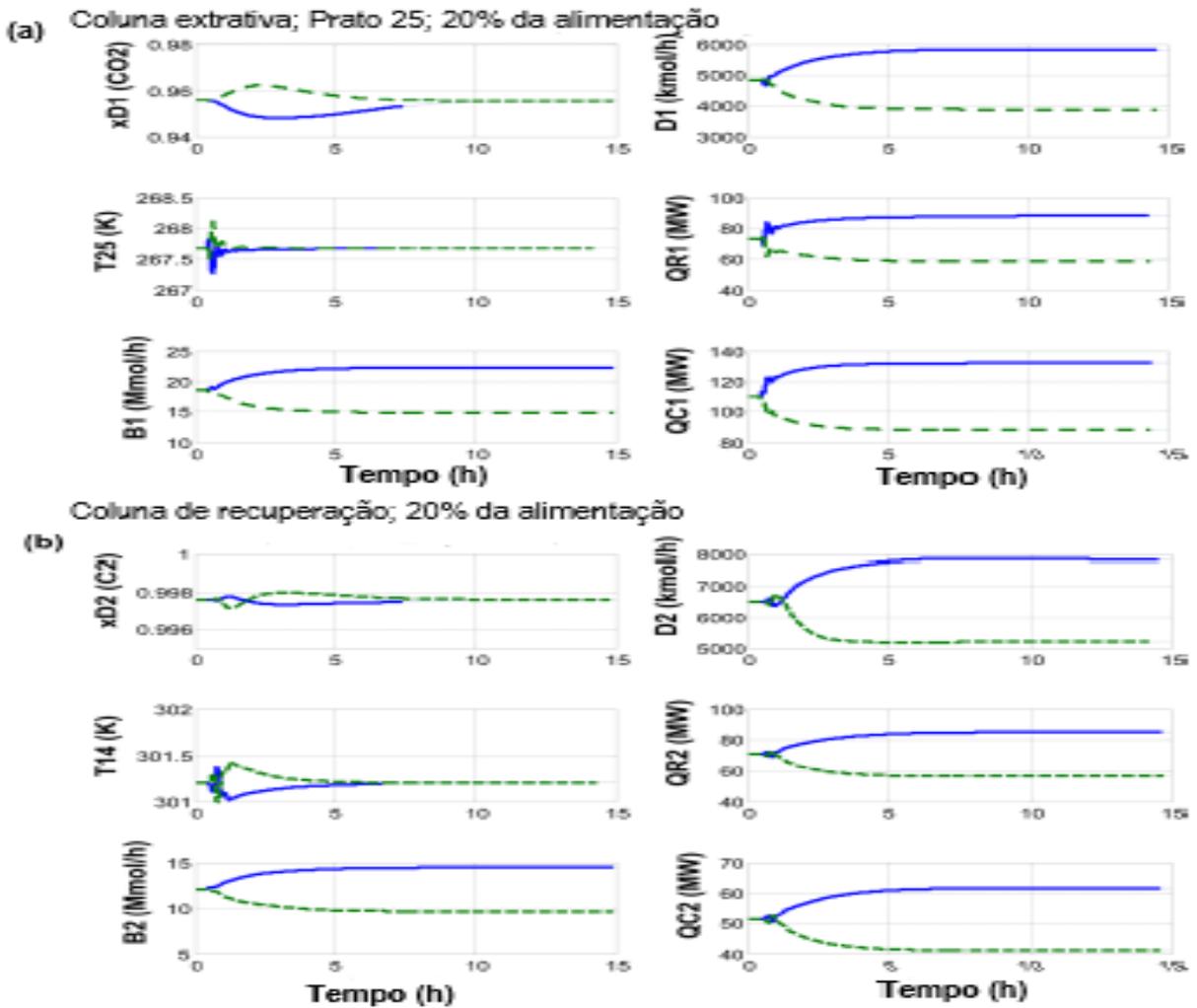


Figura 22 – (a) Coluna extrativa: prato 25; alterações de 20% na vazão de alimentação. (b) Coluna de recuperação: prato 14; alterações de 20% na vazão de alimentação. Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos após a realização de perturbações na composição corrente da alimentação. As linhas contínuas correspondem ao aumento na composição molar de CO₂ na alimentação de 32,25% para 37,25, com uma redução correspondente na composição de C₂H₆ de 46,23% para 41,23%. Por outro lado, as linhas tracejadas correspondem a uma diminuição na composição molar de CO₂ na alimentação de 32,25% para 27,25%, com um aumento correspondente na composição de C₂H₆ de 46,23% para 51,23%.

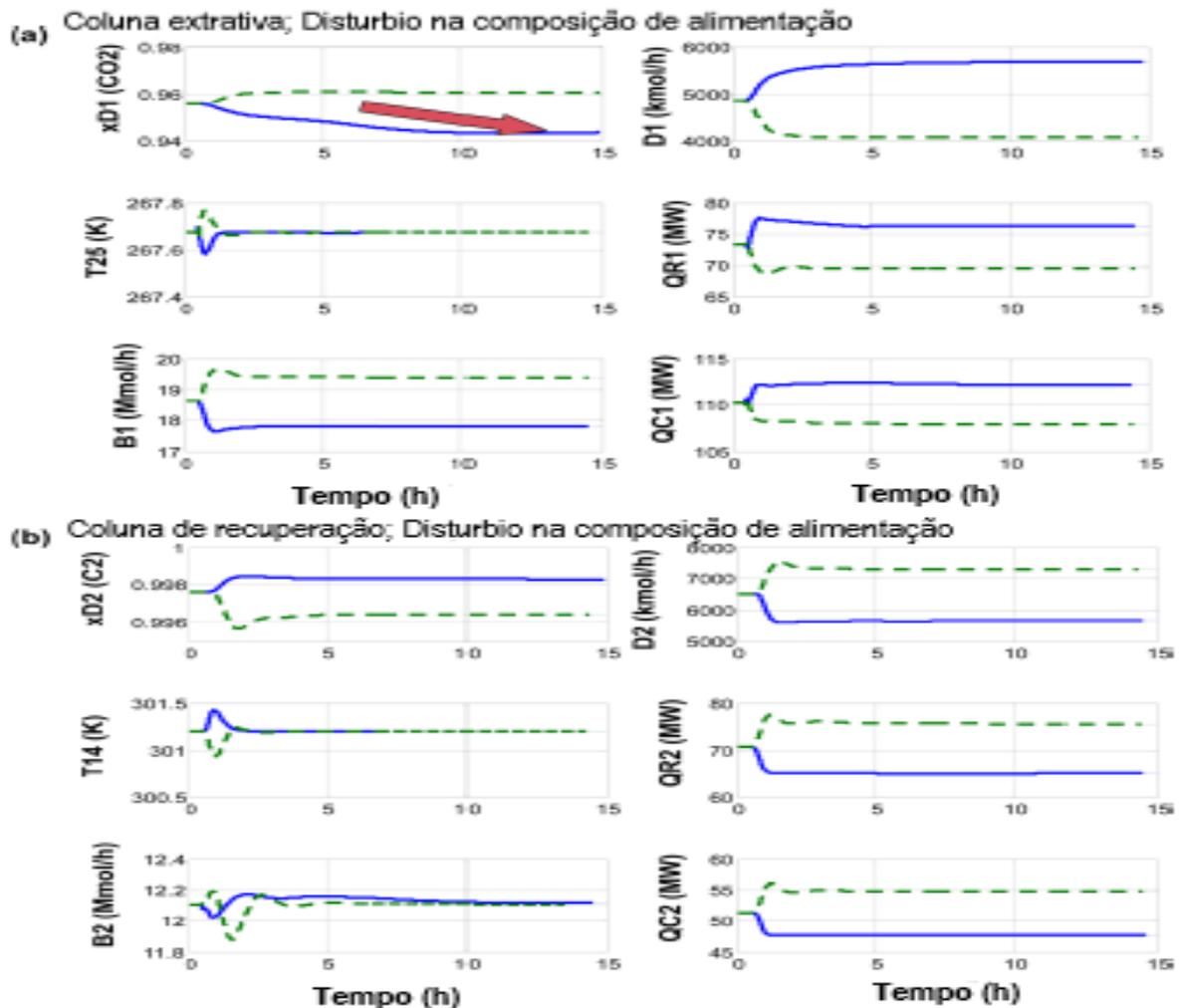


Figura 23 – (a) Coluna extrativa: prato 25; perturbações na composição da alimentação. Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

Assim, o aumento da composição de CO₂ na corrente de alimentação resulta em uma maior produção de destilado na coluna extrativa e uma menor produção do produto de fundo. Nesse contexto, tanto a potência do refeedor quanto a potência do condensador recebem um incremento. Como mostrado na Figura 23(b), a coluna de recuperação é efetivamente controlada. No entanto, para o modelo em questão, a pureza do destilado na coluna extrativa diminui para 94,5% CO₂, como mostrado na Figura 23(a). Diante de tamanha variabilidade na concentração molar de dióxido de carbono, torna-se inviável o emprego do sistema de recuperação avançada de petróleo, sendo necessária a implementação de um controlador de composição para assegurar a pureza adequada do destilado.

3.5.3. Controle da Composição do Destilado da Coluna Extrativa

Leegwater (1992) definiu que a quantidade de impureza desempenha um papel importante na otimização da coluna de destilação e no funcionamento da planta como um todo. O aumento de impurezas resulta em maiores custos de reciclagem - compressão e separação - e reduz a capacidade de conversão da planta em seu produto principal. A composição das impurezas é mais sensível às mudanças nas variáveis manipuladas e nas perturbações.

Ao definir uma das duas variáveis manipuladas para ser regulada, o refluxo ou a potência do refeedor, é possível controlar a concentração do componente de maior ponto de ebulição no destilado. Na coluna de destilação extrativa, o produto de topo possui duas impurezas: o solvente e o componente de maior ponto de ebulição. Além disso, existem três variáveis manipuladas: a vazão de solvente, a vazão de refluxo e a potência do refeedor. Para otimizar o sistema e conseqüentemente definir a melhor opção de controle para o sistema, é necessário considerar qual impureza do destilado deve ser controlada e qual variável manipulada deve ser utilizada.

As impurezas do produto de topo da coluna extrativa são 3,17% de etano (C_2H_6), o componente de maior ponto de ebulição da corrente de destilado, e 1,19% de propano, o componente mais leve da corrente. Como a concentração total de etano é maior quando comparada a concentração de propano, o etano é definido como a impureza a ser controlada. Em colunas extrativas em geral, é necessário reduzir a impureza do solvente para minimizar as perdas do solvente, bem como manter a pureza do destilado.

O controle da temperatura do prato 25 é realizado através da alteração da potência do *reboiler*, impedindo que o CO_2 seja arrastado para o fundo da coluna. Em seguida, é realizada uma análise para determinar qual variável deve ser controlada na alimentação das colunas para otimização do processo: a razão do refluxo pela alimentação (S/F) ou a razão de refluxo (RR). Observa-se que o aumento das razões de refluxo reduz a concentração molar do etano na coluna extrativa, enquanto baixas razões de refluxo tem o efeito oposto. Essa complexidade dificulta a decisão sobre qual controlador de composição deve ser considerada.

De acordo com Luyben (2013), quando a razão S/F é manipulada por um controlador de composição de etano, o controle em malha fechada mostra-se instável, independentemente de a ação do controlador de composição ser direta ou reversa.

No controle de composição direta, um aumento na concentração de etano leva a um aumento na razão de refluxo. Nenhuma ação do controlador fornece um controle estável. A razão para esse fenômeno é que a operação está ocorrendo exatamente no ponto mínimo dessas curvas ($RR = 6,15$ e $S = 9.072 \text{ Kmol/h}$).

Por outro lado, quando o controlador de composição manipula a razão de refluxo e possui ação reversa, a sintonia do controlador é bem-sucedida. A ação reversa significa que um aumento na concentração de etano é compensado pela diminuição na razão de refluxo. Isso indica que o efeito de diluição do solvente do refluxo é o fenômeno dominante na coluna, e opera-se na região à direita do mínimo nas curvas mostradas na Figura 23.

A Figura 24 apresenta a estrutura final de controle proposta. O controlador de composição (CC) mantém a impureza de etano no destilado da coluna extrativa em $3,17 \text{ C}_2\text{H}_6$. É utilizado um tempo morto de 3 minutos no *loop*, e o controlador é ajustado por meio de um teste de resposta em relé e usando regras de ajuste de Tyreus-Luyben. A faixa de entrada do controlador é de 0 a 10% em mols de C_2H_6 , e a faixa de saída do controlador é de 0 a 4 para a razão R/F. O ganho do controlador precisou ser reduzido para eliminar as oscilações. As configurações finais do controlador definidas por Luyben (2013) são $KC = 0,3$ e $\tau_I = 33$ minutos.

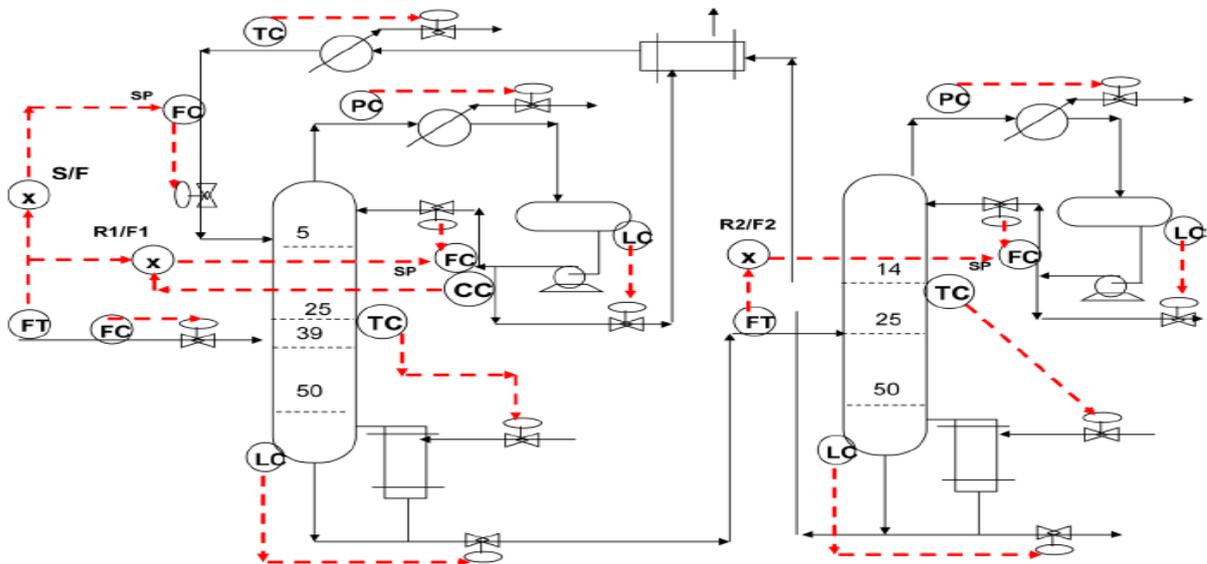


Figura 24 – Controle de coluna de destilação proposto.

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO_2 and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

A Figura 24 demonstra a eficácia da estrutura para perturbações na composição da alimentação, enquanto a Figura 25 ilustra as perturbações na vazão

da alimentação. É possível observar um bom controle de ambas as composições dos produtos. Vale ressaltar que o controlador de composição altera a razão R1/F1 quando ocorrem perturbações na composição da alimentação. Um maior teor de CO₂ na alimentação requer uma razão R/F mais baixa. No entanto, para perturbações na vazão da alimentação, ocorrem mudanças transitórias em R1/F1, mas a razão se estabiliza no valor de projeto em regime permanente.

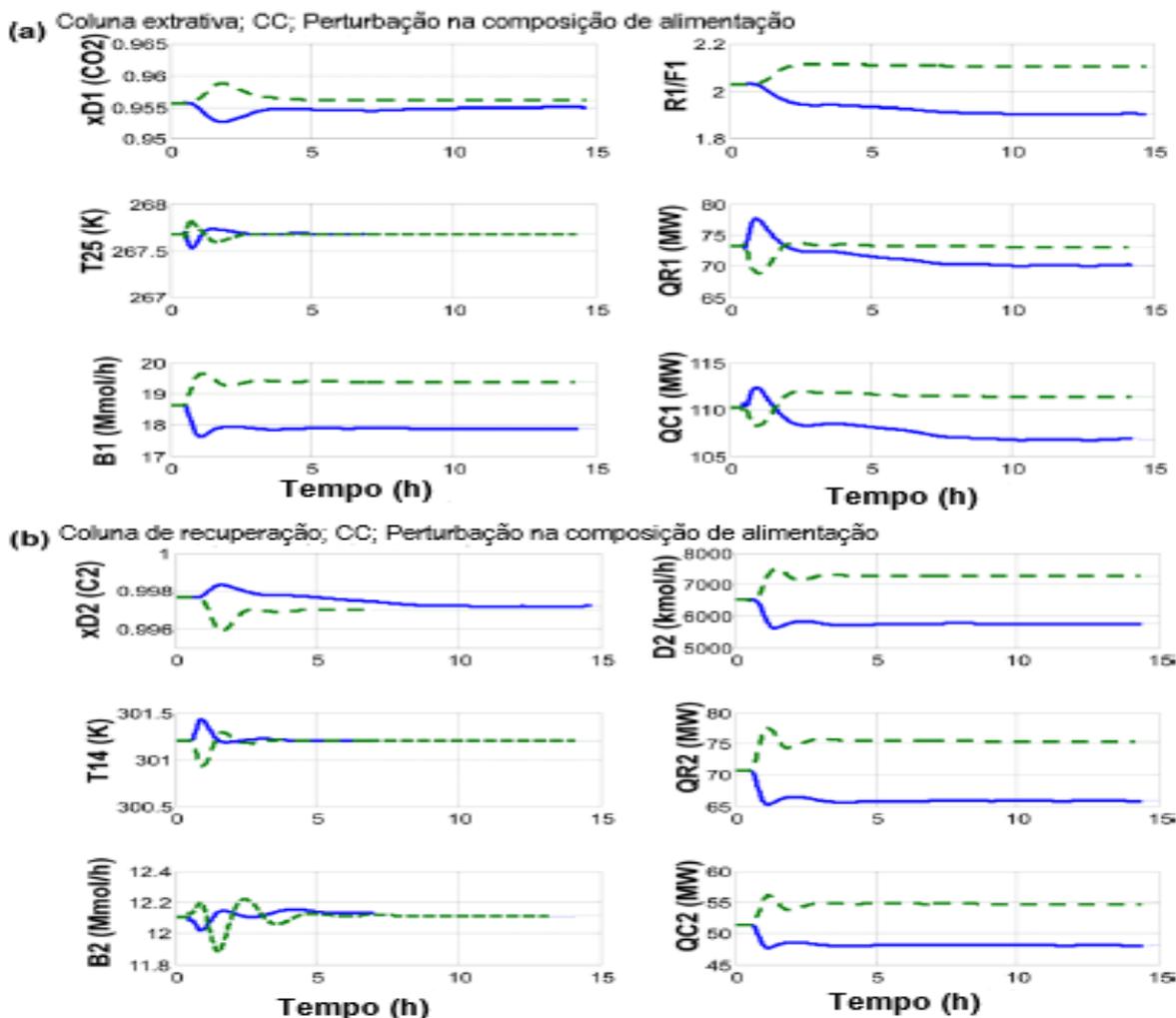


Figura 25 – (a) Coluna extrativa com CC: perturbações na composição da alimentação.

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

É realizada uma comparação entre as respostas das duas estruturas de controle, controle de temperatura e controle de temperatura mais composição, na coluna extrativa para perturbações na vazão da alimentação. Ao comparar a Figura 22 com a Figura 26, verifica-se que a composição do destilado da coluna extrativa é controlada de forma mais precisa, como é esperado. No entanto, a composição do destilado da coluna de recuperação xD2(etano), apresenta picos transientes maiores.

Portanto, ao controlar a primeira coluna, observa-se um aumento da magnitude das perturbações na segunda coluna. Isso é indicado na resposta do destilado da segunda coluna D2, que sofre mudanças mais rápidas quando se utiliza a estrutura em ambos os lados. No entanto, a composição final na coluna de recuperação é mantida mais próxima de sua especificação quando a estrutura de ambos os lados é usada.

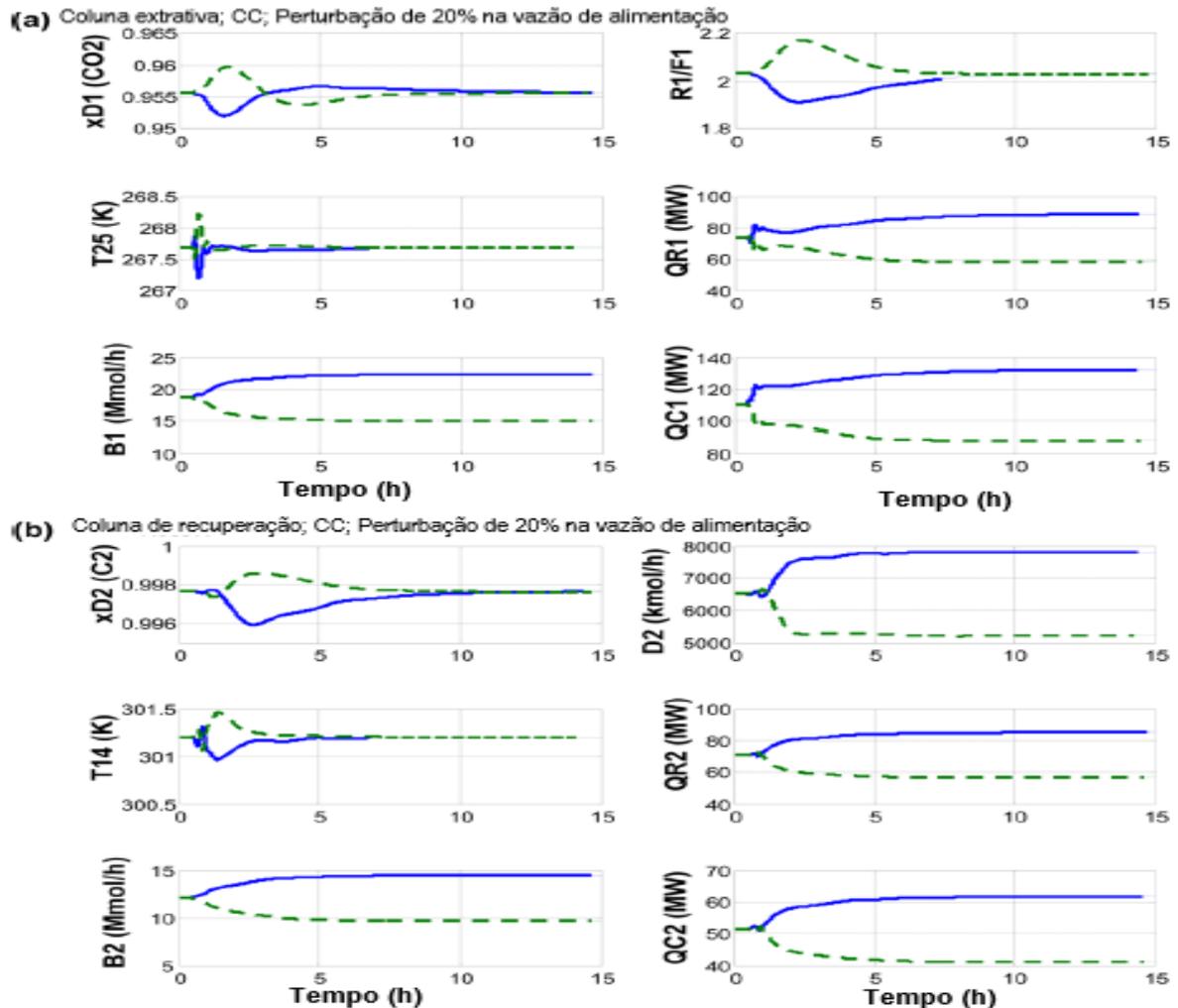


Figura 26 – (a) Coluna extrativa com CC: perturbações na vazão de alimentação. (b) Coluna de recuperação: CC na coluna extrativa; perturbações na vazão de alimentação.

Disponível em: LUYBEN, William L. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. [Modificado: traduzido para o português].

3.5.4. Conclusão do artigo estudado

Luyben (2013) desenvolve, a partir do estudo mencionado, uma nova estrutura de controle para a separação de CO₂ e etano em uma coluna de destilação extrativa. Devido à similaridade entre o solvente utilizado nesse sistema e o componente de maior ponto de ebulição, ou seja, o etano, o controle convencional de temperatura em um único ponto na coluna extrativa não consegue manter a pureza do produto de CO₂ frente a perturbações na composição da alimentação. Dessa forma, é implementado

o controle de composição, no qual a razão do refluxo pela alimentação é ajustada para manter a quantidade de etano impuro no destilado da coluna extrativa. No entanto, simulações revelam que a manipulação da razão de solvente para alimentação resulta em instabilidade. [OBJ]

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise do sistema em estudo foi realizada no COCO, um ambiente de simulação em estado estacionário compatível com CAPE-OPEN, conforme informações fornecidas por seus desenvolvedores na página inicial do sistema, e disponível gratuitamente na rede mundial de computadores¹⁴. A interação com o ambiente de simulação no COCO é o COFE, no qual o fluxograma do processo é construído. Através do COFE os demais módulos do simulador são acessados, tais como a configuração do pacote de propriedades termo físicas (TEA) e o ambiente de simulação de colunas (ChemSep).

A simulação da planta de recuperação avançada de petróleo teve seus parâmetros de sistema definidos a partir do estudo de Luyben (2013). Os componentes presentes no sistema foram definidos pelo pacote de propriedade criado e denominado por EOR_CO₂, contendo dióxido de carbono, etano, propano, isobutano, n-butano, isopentano e n-pentano, modelado termodinamicamente usando a equação de estado de Peng Robinson, modificada em 1978 (PR 78).

A corrente de alimentação da coluna extrativa (C1) foi alimentada no prato 39 da coluna, a uma temperatura de 320K e concentração dos componentes em 32,25% de CO₂, 46,23% de C₂H₆, 7,53% de C₃H₈, 7,52% de iC₄H₁₀, 3,23% de nC₄H₁₀, 2,15% de iC₅H₁₂ e 1,09% de nC₅H₁₂. A vazão molar da alimentação foi de 14.400 Kmol/h. A coluna extrativa (C1) inserida possui 51 pratos teóricos e deve ser uma coluna de destilação simples, com um condensador total de líquidos e um refeedor parcial de líquidos. A alimentação foi determinada no prato 39 e a corrente de solvente foi determinada no prato 5. A pressão do condensador foi definida em 25 atm. enquanto a pressão do *reboiler* foi de 24 atm. A perda líquida de calor da coluna foi nula, isto é, a coluna extrativa (C1) foi considerada ideal. O prato padrão de eficiência foi o primeiro. A especificação de topo da coluna de extração foi a razão de refluxo, e seu valor foi de 6,04. A especificação de fundo da coluna de extração foi a vazão do produto de fundo e foi de 18.620 Kmol/h.

O produto de topo esperado para a coluna extrativa (C1) deve ser o dióxido de carbono destilado e essa corrente foi inserida como entrada de um trocador de calor para ajuste de temperatura do solvente. O trocador de calor teve sua temperatura

¹⁴ <https://www.cocosimulator.org/>

fixada à 327K. O produto de fundo esperado é uma mistura dos hidrocarbonetos presentes na alimentação e um resíduo pobre do dióxido de carbono. Essa corrente de fundo da coluna extrativa (C1) será alimentado na coluna de recuperação (C2), no prato 25.

A coluna de recuperação possui 51 pratos teóricos e deve ser uma coluna de destilação simples, com um condensador total de líquidos e um reboiler parcial de líquidos. A coluna de recuperação não possui alimentação de solvente. A pressão do condensador foi definida em 25 atm. enquanto a pressão do *reboiler* foi de 24 atm. A perda líquida de calor da coluna foi nula, isto é, a coluna de recuperação foi considerada ideal. O prato padrão de eficiência foi o primeiro. A especificação de topo da coluna de extração foi a razão de refluxo, e seu valor foi de 2,18. A especificação de fundo da coluna de extração foi a vazão do produto de fundo e foi de 12.136 Kmol/h.

O produto de topo da coluna de recuperação (C2) deve ser o etano destilado e o produto de fundo é o gás natural liquefeito (GNL). Essa corrente de fundo da coluna de recuperação será dividida e 75% de sua corrente será reciclada para se tornar solvente na coluna extrativa (C1). Antes de ser alimentado o solvente passa por um trocador de calor e em seguida por um resfriador, para alcançar a temperatura da corrente de alimentação. A necessidade de redução da temperatura se dá devido a coluna extrativa requerer a separação em baixa temperatura. A Figura 27 mostra o a simulação realizada no COFE.

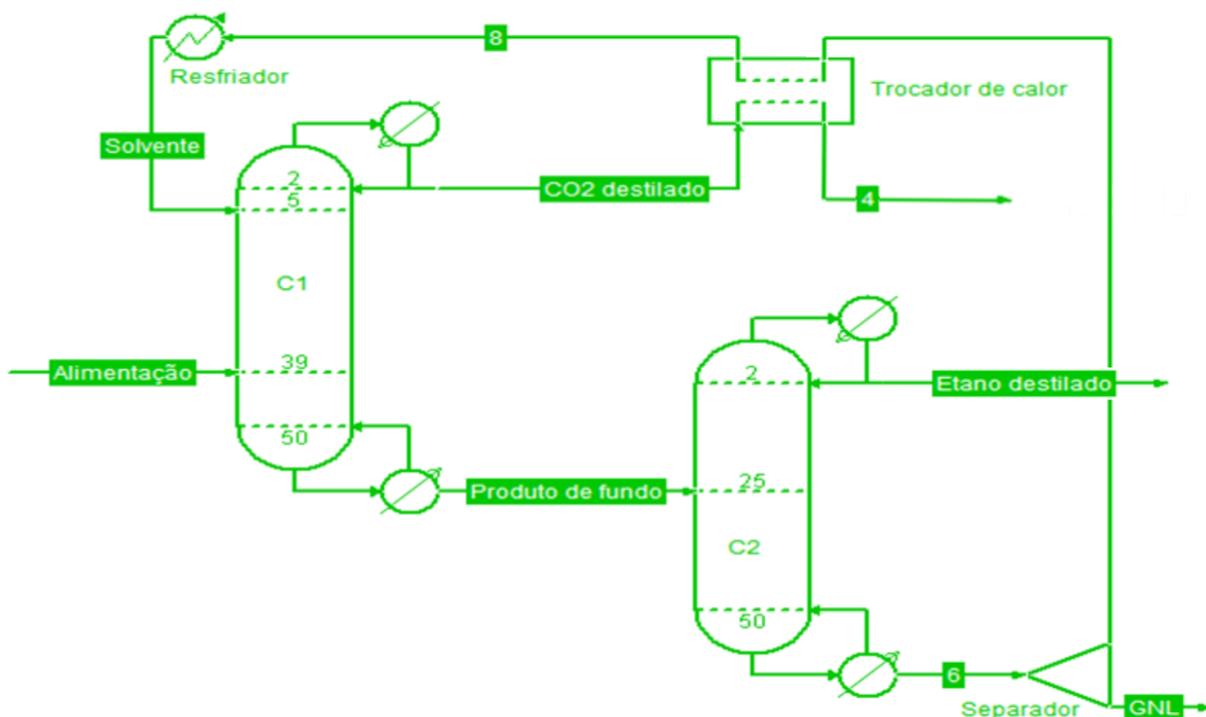


Figura 27 - Planta de recuperação avançada de petróleo com utilização de CO₂. Disponível em: <https://1drv.ms/u/s!ApWkffXkmVv7jlha3iA4OXC9upIUxw?e=zbmEdC>

Tabela 3 – Informações de pressão, temperatura, vazão, fração e entalpia das principais correntes do sistema de recuperação avançada de petróleo por corrente.

CORRENTE	ALIMENTAÇÃO	SOLVENTE	CO ₂ DESTILADO	PRODUTO DE FUNDO	ETANO DESTILADO	GNL	UNIDADE
Pressão	25	24	25	24	25	24	atm
Temperatura	320,0	320,0	260,3	325,3	275,2	375,5	K
Vazão	14400	9102	4882	18620000	6484	3034	Kmol / h
Fração molar de dióxido de carbono	0,3225	0,0000	0,9486	0,0007	0,0020	0,0000	
Fração molar de etano	0,4623	0,0007	0,0369	0,3482	0,9986	0,0007	
Fração molar de propano	0,0753	0,3368	0,0136	0,2193	0,0012	0,3368	
Fração molar de iso-butano	0,0752	0,3557	0,0008	0,2318	0,0000	0,3557	
Fração molar de n-butano	0,0323	0,1531	0,0001	0,0998	0,0000	0,1531	
Fração molar de iso-pentano	0,0215	0,1020	0,0022	0,0665	0,0000	0,1020	
Fração molar de n-pentano	0,0109	0,0517	0,0000	0,0337	0,0000	0,0517	
CORRENTE	ALIMENTAÇÃO	SOLVENTE	CO ₂ DESTILADO	PRODUTO DE FUNDO	ETANO DESTILADO	GNL	UNIDADE
Fase Vapor							
Fração molar de dióxido de carbono	0,3225					0,0000	
Fração molar de etano	0,4623					0,0016	
Fração molar de propano	0,0753					0,4702	
Fração molar de iso-butano	0,0752					0,3250	
Fração molar de n-butano	0,0323					0,1234	
Fração molar de iso-pentano	0,0215					0,0543	
Fração molar de n-pentano	0,0109					0,0255	
Entalpia	-496,3					4062,0	J / mol
CORRENTE	ALIMENTAÇÃO	SOLVENTE	CO ₂ DESTILADO	PRODUTO DE FUNDO	ETANO DESTILADO	GNL	UNIDADE
Fase Líquida							
Fração molar de dióxido de carbono		0,0000	0,9486	0,0007	0,0020	0,0000	
Fração molar de etano		0,0007	0,0369	0,3482	0,9980	0,0007	
Fração molar de propano		0,3368	0,0136	0,2193	0,0012	0,3368	
Fração molar de iso-butano		0,3557	0,0008	0,2318	0,0000	0,3557	
Fração molar de n-butano		0,1531	0,0001	0,0998	0,0000	0,1531	
Fração molar de iso-pentano		0,1020	0,0022	0,0665	0,0000	0,1020	
Fração molar de n-pentano		0,0517	0,0000	0,0337	0,0000	0,0517	
Entalpia		-16680000	-14350000	-12920000	-12140000	-7225	J / mol

Disponível em: <https://1drv.ms/u/s!ApWkffXkmVv7jlha3iA4OXC9upIUxw?e=zbmEdC>

Os resultados obtidos corroboram a análise realizada por Luyben (2013) no artigo em estudo e demonstram a eficácia do sistema proposto pelo autor, considerando os produtos obtidos. Na coluna C1, o produto de topo foi o CO₂ destilado, com uma pureza de 94,86% em mol, enquanto na simulação feita por Luyben (2013), a pureza do CO₂ foi de 95,57%. O produto de fundo foi a mistura de hidrocarbonetos com concentração molar residual de CO₂ de 0,07%, enquanto na simulação feita por Luyben (2013), também apresentou uma concentração molar residual de CO₂, com 0,05%. Os principais produtos desse sistema, referentes à coluna 2, também possuem valores de fração molar muito semelhantes aos encontrados por Luyben (2013).

O produto de topo alcançado pelo COCO foi o etano destilado em uma concentração de 99,8%, enquanto o produto alcançado pelo Aspen Plus foi de 99,76%. Já o produto de fundo encontrado nessa simulação foi composto por 33,68% de propano, 35,57% de isobutano, 15,31% de n-butano, 10,2% de isopentano e 5,17% de n-pentano. Para a simulação do Aspen Plus, as frações molares foram de 33,69% de propano, 35,65% de isobutano, 15,32% de n-butano, 10,21% de isopentano e 5,13% de n-pentano. Portanto, em ambas as simulações, a separação de CO₂ da mistura de hidrocarbonetos foi efetiva, e o produto principal, a mistura de hidrocarbonetos conhecida como GNL, também foi obtido. A planta de recuperação avançada de petróleo ocorre na recuperação desejada de hidrocarbonetos livres de dióxido de carbono quando realizada em baixa temperatura e alta pressão, como mostrado na Tabela 3.

As condições operacionais estabelecidas, como a utilização da coluna extrativa com controle de composição e a implementação do refluxo advindo da coluna de recuperação, permitiram a obtenção dos produtos desejados, a partir da referência do artigo citado, com concentrações molares semelhantes ou com variação máxima de 0,71% de concentração para o dióxido de carbono destilado na coluna C1. A composição da coluna extrativa se deu pela fixação da razão de refluxo do topo e da vazão molar do condensador. A análise da Tabela 3 permite observar que a corrente de topo da coluna extrativa (C1) apresentou uma concentração de dióxido de carbono adequada (94,86%), por ser próxima ao valor de referência determinado por Luyben (2013), confirmando a eficiência desse processo de separação. Enquanto o produto

de topo da coluna de recuperação (C2) mostrou-se rico em etano destilado (99,86%), valor acima do desejado obtido por Luyben (2013) de 99,76%.

Uma análise relevante na discussão dos resultados é o comportamento do par CO_2 +etano da coluna C1. Ao plotar o gráfico do fator de separação K em relação ao número de estágios, foi observada uma inversão interessante no estágio 5, onde ocorre a alimentação proveniente do reciclo. Essa inversão indica uma mudança na volatilidade dos componentes. A explicação para esse fenômeno está relacionada ao diagrama Tx do par CO_2 +etano. A alimentação na primeira coluna possui uma composição inferior à do azeótropo, limitando a composição máxima obtida no topo da coluna à composição do azeótropo, que seria aproximadamente 66,7% de CO_2 se considerássemos a mistura como binária. Nessa região, o etano é o componente menos volátil do par CO_2 +etano. Nos estágios de 1 a 4, o etano é mais volátil, indicando que a mistura está além do ponto do azeótropo termodinamicamente, considerando uma mistura binária. A partir do estágio 5 em diante, o CO_2 se torna mais volátil.

Essa análise possui importância operacional, uma vez que a fração de etano no topo da coluna deve ser mantida o mais baixa possível. Nos estágios iniciais, onde o etano é mais volátil do que o CO_2 , sua composição na fase vapor será maior do que a do CO_2 . Nesse sentido, a presença do reciclo desempenha um papel fundamental, permitindo elevar o ponto de azeótropo e obter uma corrente de topo enriquecida em CO_2 na primeira coluna de destilação.

Essa compreensão é fundamental para a otimização operacional do processo. Ao garantir que o etano seja retirado eficientemente da corrente de topo, é possível obter um produto com alta concentração de CO_2 , conforme desejado. Essa abordagem estratégica, utilizando o reciclo para contornar o ponto de azeótropo, contribui para a eficiência e o sucesso da separação nesse sistema.

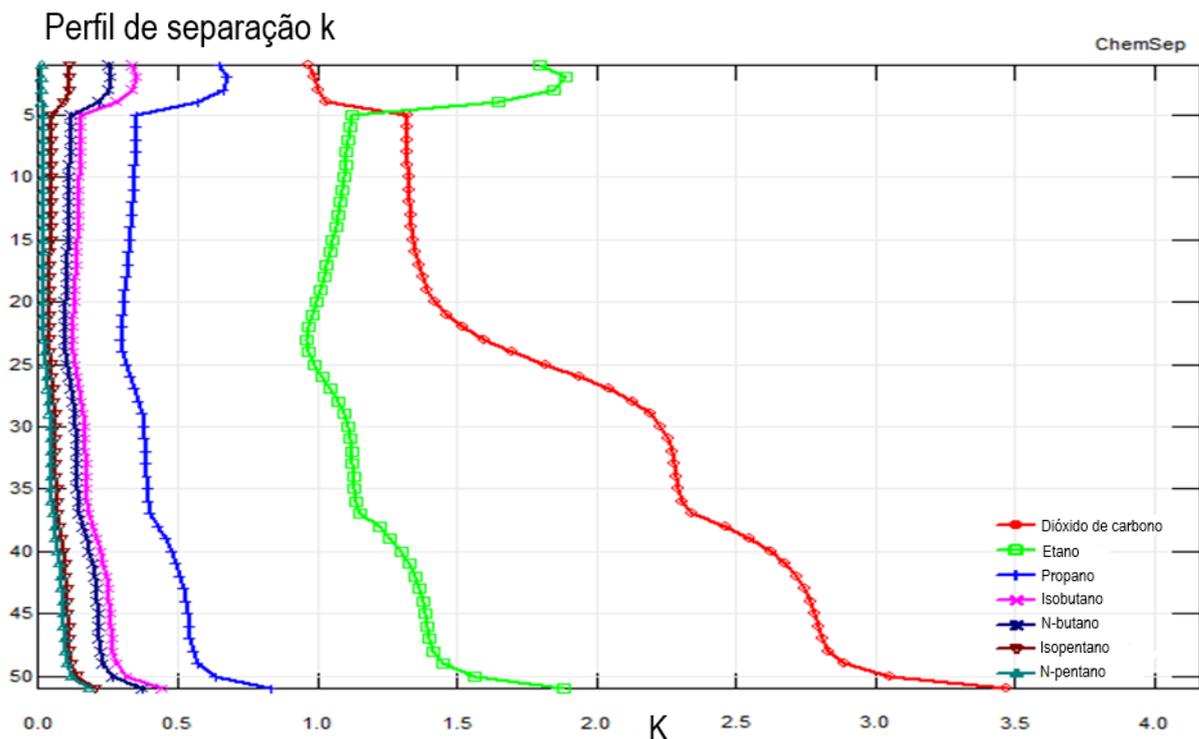


Figura 28 - Perfil de separação K em função do número de estágios
 Disponível em: <https://1drv.ms/u/s!ApWkffXkmVv7jIha3iA4OXC9uplUxw?e=zbmEdC>

Durante a simulação no COCO, algumas dificuldades foram enfrentadas, especialmente em relação à convergência inicial dos resultados esperados. Para que a simulação ocorresse efetivamente, foi necessário inserir o maior número possível de parâmetros e condições de processo. Foi preciso realizar duas simulações consecutivas, após a inserção de todos os parâmetros, para que a convergência do resultado fosse alcançada. Ficou evidente que a inclusão de todos os parâmetros determinados pelo grau de liberdade em todas as correntes foi fundamental para a adequada conversão da simulação. Além disso, um parâmetro decisivo nesse processo foi o estabelecimento da razão de refluxo no topo das duas colunas de destilação e a vazão molar do produto de fundo dessas colunas. Foi necessário também determinar a fração da vazão molar do produto de fundo da coluna C2, que foi direcionado para o refluxo e se tornou o solvente da alimentação da coluna C1. Por fim, a definição da temperatura constante do trocador de calor em 327K e do resfriador em 320K também foi essencial.

De maneira geral, a experiência e o aprendizado com essa simulação complementaram os estudos realizados ao longo da graduação, especialmente nas disciplinas de Controle de Processos Químicos I e II, bem como na disciplina de Simulação de Plantas Inteiras, quando se tratou da simulação pelo COCO. Em relação

ao processo de destilação e suas propriedades representou uma efetiva revisão e consolidação dos conteúdos abordados nas demais disciplinas desenvolvidas na graduação de Engenharia Química, com destaque para as disciplinas de Operações Unitárias III e Termodinâmica Química I, II e III.

A simulação proporcionou um maior entendimento sobre os desafios práticos enfrentados na implementação de processos industriais, principalmente na destilação extrativa, e permitiu a aplicação dos conhecimentos teóricos adquiridos. Além disso, ressaltou a importância de considerar uma ampla gama de parâmetros e condições para obter resultados confiáveis e convergentes. Essa experiência contribuiu para a consolidação dos conhecimentos relacionados à simulação de processos químicos e demonstrou a relevância de utilizar modelos e referências existentes para otimizar a análise e o desenvolvimento de projetos industriais.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A recuperação avançada de petróleo apresenta vantagens significativas, como a extração de hidrocarbonetos em reservatórios explorados, aumentando a produção e a vida útil dos campos de petróleo. Utilizando tecnologias eficientes, como injeção de gases, água, substâncias miscíveis, polímeros ou microrganismos, é possível melhorar a mobilidade do petróleo residual e aumentar sua recuperação, reduzindo desperdícios e aproveitando os recursos de forma mais eficiente. Essa abordagem é fundamental na cadeia de petróleo e gás, maximizando a produção, a segurança energética e a sustentabilidade. A recuperação avançada de petróleo impulsiona o desenvolvimento tecnológico e a inovação na indústria petrolífera, contribuindo para avanços aplicáveis em outros setores. A análise de um artigo de Luyben (2013) sobre recuperação avançada de petróleo destaca a clareza das informações, permitindo a compreensão e a reprodução dos resultados. Apesar da necessidade de conhecimentos prévios em processos químicos, bem como na simulação desses processos, Luyben descreve detalhadamente o sistema proposto, as condições operacionais, os parâmetros e os resultados obtidos.

Na reprodução dos resultados no COCO, enfrentaram-se dificuldades de convergência, exigindo a inclusão de mais parâmetros e condições. Apesar disso, os resultados foram reproduzidos com sucesso, evidenciando a relevância e eficácia do sistema proposto. A recuperação avançada de petróleo através da destilação extrativa com dióxido de carbono é uma estratégia promissora para aumentar a eficiência e rentabilidade na produção de petróleo, bem como na obtenção de gás natural liquefeito. E, entretanto, necessário considerar suas limitações, como a falta de consideração de perturbações no sistema e aspectos econômicos e ambientais, que devem ser abordados em futuros estudos.

Dessa forma, a recuperação avançada de petróleo é uma estratégia relevante tanto no âmbito acadêmico quanto na indústria petrolífera, maximizando a produção e a exploração sustentável de campos petrolíferos. Recomenda-se que estudos futuros abordem as limitações mencionadas, incluindo análises de perturbações no sistema e avaliações abrangentes dos aspectos econômicos e ambientais envolvidos na implementação do processo. [OBJ]

REFERÊNCIAS

ALADASANI, Ahmad; BAI, Baojun. Recent Developments and Updated Screening Criteria of Enhanced Oil Recovery Techniques. **International Oil and Gas Conference and Exhibition in China**, Beijing, 8-10 Junho 2010.

ANP. ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2022. **Agencia Nacional de Petróleo**, 2022. ISSN 1983-5884. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/arquivos-anuario-estatistico-2022/anuario-2022.pdf>. Acesso em: 01 Junho 2022.

BLUNT, Martin; FAYERS, F. John; JR., Franklin M. O. Carbon dioxide in enhanced oil recovery. **Energy Conversion and Management**, Stanford, Novembro 1993. 1197-1204.

CURBELO, FABIOLA D. D. S. RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO UTILIZANDO TENSOATIVOS. **Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás**, Natal, Março 2006. 169.

ESER, Dr. S. An Overview of Refinery Products and Processes. **FSC 432: Petroleum Processing**, 2017. Disponível em: <https://www.e-education.psu.edu/fsc432/content/overview-refinery-products-and-processes>. Acesso em: 18 Junho 2023.

GRASSI, Vincent. Process Design and Control of Extractive Distillation. In: LUYBEN, William L. **Practical Distillation Control**. New York: VAN NOSTRAND REINHOLD, 1992. Cap. 18, p. 370–404.

GREEN, Don; WILLHITE, Paul. **Enhanced Oil Recovery**. SPE textbook series. ed. [S.l.]: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers, 1998.

HONG, Jane H.; KOBAYASHI, Riki. To break an azeotrope. 1. The use of n-pentane to break the carbon dioxide-ethane azeotrope, for carbon dioxide EOR gas processing. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 1 Julho 1986. 736–741.

IEA. Number of EOR projects in operation globally, 1971-2017. **International Energy Agency**, 2018. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/number-of-eor-projects-in-operation-globally-1971-2017>. Acesso em: 28 Maio 2023.

IEA. CCUS facilities in operation by application, 1980-2021. **International Energy Agency**, 2020. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/ccus-facilities-in-operation-by-application-1980-2021>. Acesso em: 28 Maio 2023.

IEA. **Energy Efficiency**. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. França, p. 130. 2022. (7741739e-8e7f-4afa-a77f-49dadd51cb52).

IEA. Energy Statistics Data Browser. **International Energy Agency**, 18 Agosto 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>. Acesso em: 10 Junho 2022.

LASTARI, Fonny *et al.* Extractive distillation for CO₂-ethane azeotrope separation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Perth, 4 Novembro 2011. 155-161.

LEEGWATER, Henk. Industrial Experience with Double Quality Control. In: LUYBEN, William L. **Practical Distillation Control**. New York: VAN NOSTRAND REINHOLD, 1992. Cap. 16, p. 331-350.

LUYBEN, Apud. Introduction. In: LUYBEN, William L. **Practical Distillation Control**. New York: VAN NOSTRAND REINHOLD, 1992. Cap. 1, p. 3-13.

LUYBEN, William. Control of an Extractive Distillation System for the Separation of CO₂ and Ethane in Enhanced Oil Recovery Processes. **American Chemical Society**, Bethlehem, 29 Junho 2013. 10780–10787.

LUYBEN, William L. Practical Distillation Control. In: LUYBEN, William L. **Practical Distillation Control**. New York: VAN NOSTRAND REINHOLD, 1992. Cap. 1, p. 3-13.

MCGLADE, Christophe. Can CO₂-EOR really provide carbon-negative oil? **International Energy Agency**, 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/commentaries/can-co2-eor-really-provide-carbon-negative-oil>. Acesso em: 28 Fevereiro 2023.

MME. Cartilha Pré-Sal. **Ministerio de Minas e Energia**, 2009. Disponível em: https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/pre-sal/Cartilha_prxsal.pdf. Acesso em: 10 Junho 2023.

OLIVEIRA, Antônio I. A. D. **Análise econômica da injeção de CO₂ em reservatórios com características do Pré-sal brasileiro**. UFRN. Natal. 2016. (123456789/21334).

PETERSOHN, Eliane. OTC Brasil ressalta potencial lucrativo do pré-sal brasileiro. **Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás**, 2017. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/noticias/otc-brasil-ressalta-potencial-lucrativo-do-pre-sal-brasileiro/>. Acesso em: 10 Junho 2023.

ROMERO-ZERÓN, Laura. **Introduction to enhanced oil recovery (EOR) processes and bioremediation of oil-contaminated sites**. Croatia: IntechOpen, 2012.

SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO. **Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural 2022**. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [S.l.]. 2022.

TAVAN, Yadollah ; SHAHHOSSEINI, Shahrokh; HOSSEINI , Seyyed H. Design and simulation of ethane recovery process in an extractive dividing wall column. **Journal of Cleaner Production**, Tehran, 1 Junho 2014. 222-229.

TERRY, Ronald E. Enhanced Oil Recovery. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, Provo, 2001. 503-518.

THOMAS, Sara. Enhanced Oil Recovery - An Overview. **Energies Nouvelles**, 30 Outubro 2007. 9-19.

KEITH, D. W. Why Capture CO₂ from the Atmosphere? **Science**, v. 325, n. 5948, p. 1654–1655, 24 set. 2009.

YUAN, B.; WOOD, D. A. A comprehensive review of formation damage during enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 287–299, ago. 2018.