



**República Federativa do Brasil**

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,  
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



**(11) BR 102018009830-6 B1**

**(22) Data do Depósito:** 15/05/2018

**(45) Data de Concessão:** 12/12/2023

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE GASES SOB ALTA PRESSÃO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

**(51) Int.Cl.:** G01N 21/31.

**(73) Titular(es):** INSTITUTO DE TECNOLOGIA E PESQUISA; UNIVERSIDADE TIRADENTES.

**(72) Inventor(es):** MOEMA ANDRADE DAMASCENA; GUSTAVO RODRIGUES BORGES; ELTON FRANCESCHI; CLÁUDIO DARIVA; CÉSAR COSTAPINTO SANTANA.

**(57) Resumo:** A presente invenção refere-se a um método para o monitoramento e quantificação de propriedades de interesse das correntes de gás natural, como por exemplo, o teor de água e densidade, que estão diretamente ligadas com a qualidade do produto final. A alternativa para esse monitoramento é a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Assim, o NIR, juntamente com modelos quimiométricos (PLS), foram aplicados para o monitoramento de sistemas modelos representativos do gás natural, em saturação de água em gás e abaixo da saturação, em temperaturas de 20 a 50°C e pressões de 5 a 200 bar. O método utiliza uma célula de alta pressão baseada no método estático sintético com uma sonda NIR resistente à pressão acoplada em seu interior. Os resultados obtidos no ajuste dos modelos (erros da calibração, erros da previsão, erros da validação cruzada, número de fatores e os coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) da calibração e predição) indicam boa capacidade preditiva dos modelos com valores de R<sup>2</sup> próximos a 1.

## **MÉTODO PARA MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE GASES SOB ALTA PRESSÃO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

[001] A presente invenção se refere a um método para o monitoramento on-line e quantificação do teor de água e da densidade de sistemas gasosos representativos do gás natural, mais especificamente, um método para o monitoramento on-line do teor de água e da densidade de sistemas gasosos do gás natural em condições de alta pressão até 200 bar, utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), o dito método identifica desde pequenas quantidades de água até a região de concentração de saturação em correntes de gás natural em condições de altas pressões. Pode ser aplicado na indústria de petróleo e gás natural e em qualquer nação onde o petróleo seja produzido ou comercializado.

### **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

[002] Para a exploração dos campos de petróleo da região do pré-sal, existem desafios que estão conectados, principalmente, a profundidade do mar (maior que 2000 m), as questões logísticas de GN devido a longa distância da costa em alta profundidade (também envolvendo questões de segurança de fluxo onde o ajuste do ponto de orvalho da água é crítico) e as lacunas tecnológicas relacionadas às novas tecnologias de custo efetivo para o processamento de grandes quantidades de GN com conteúdo de CO<sub>2</sub> alto (70-90%) (SANTOS, M. G. R. S.; CORREIA, L. M. S.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. *Energy Conversion and Management*, In Press, Corrected Proof, 2017).

[003] Um elevado teor de CO<sub>2</sub> está normalmente associado a um maior teor de água na fase gasosa, e isto ocasionará um impacto no processamento do gás

natural, principalmente na etapa de desidratação, pois o parque tecnológico atual das indústrias petrolíferas não está preparado para tratar este tipo de corrente.

[004] Dessa maneira, é importante realizar uma análise da influência desses gases ácidos no gás natural, principalmente, em relação ao teor de água, uma vez que os dados disponíveis na literatura são escassos e não existem instrumentos disponíveis comercialmente para realizar o monitoramento do teor de água em correntes de gás natural em condições de alta pressão. Por conta disso, as unidades de desidratação instaladas em plataformas são sempre superdimensionadas para garantir que o gás natural produzido esteja enquadrado dentro dos limites permitidos de teor de água. Este superdimensionamento das unidades de desidratação é extremamente oneroso para as indústrias petrolíferas, pois o custo de instalação e manutenção nas plataformas é bastante elevado.

[005] No caso do gás doce, o teor de água pode ser calculado por softwares comerciais baseados em equilíbrio de fase ou estimado usando o gráfico McKetta e Wehe (CHAPOY, A.; BURGASS, R.; TERRIGEOL, A.; COQUELET, C. Water Content of CO<sub>2</sub> rich Mixtures: Measurements and Modeling using the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Journal of Natural Gas Engineering*, v. 13, p. 85-97, 2016).

[006] Nesse contexto, mostra-se como um método inovador no cenário de monitoramento da água em GN em altas pressões (a qualquer estado, na saturação da água em gás e principalmente abaixo da saturação). Tal detecção aperfeiçoaria a logística do transporte do GN e as análises de teor de água do gás produzido, podendo contribuir para compactação das unidades de desidratação, uma vez que pudesse monitorar de forma on-line todo o processo de desidratação.

[007] Assim a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), apresenta-se como alternativa que se adequa para medições de teor de água em correntes gasosas em condições de alta pressão (JACKSON, K.; BOWMAN, L. E.; FULTON, J. L. Water solubility measurements in supercritical fluids and high-

pressure liquids using near-infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 67, p. 2368–2372, 1995).

[008] Atualmente existem alguns trabalhos que realizam a quantificação do teor de água em gases, principalmente na região de saturação, além disso, existem também ferramentas de identificação/quantificação de gases. Alguns utilizam o NIR como ferramenta de identificação dessa solubilidade, porém nenhum realiza o estudo de quantificação na região de concentração abaixo da saturação da água em gases em altas pressões. Assim, o diferencial da presente invenção é a quantificação do teor de água fora da sua saturação em gás natural a altas pressões.

[009] Em relação aos métodos existentes que se assemelham ao apresentado nesta proposta está o de LORING *et al.* (LORING, J. S.; BACON, D. H.; SPRINGER, R. D.; ANDERKO, A.; GOPINATH, S.; YONKOFSKI, C. M.; THOMPSON, C. J.; MCGRAIL, B. P.; ROSSO, K. M.; SCHAEF, H. T. Water Solubility at Saturation for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> Mixtures at 323.2 K and 9.000 MPa. *Journal Chemical Engineering Data*, v. 62, p. 1608–1614, 2017) que utilizaram espectroscopia de infravermelho (IR) in situ de alta pressão para quantificar a solubilidade de H<sub>2</sub>O em seis misturas de CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, variando de CO<sub>2</sub> puro a CH<sub>4</sub> puro, em condições de reservatório de xisto rasas de 323,2 K e 9 MPa. Dessa maneira perceberam que as concentrações medidas de H<sub>2</sub>O à saturação aumentam com o aumento de porcentagem de CO<sub>2</sub>. Além disso, usaram esses resultados experimentais para comparar alguns modelos termodinâmicos atuais. Nesse estudo foi utilizado apenas uma condição de temperatura e pressão, diferente da atual proposta onde avaliou-se diferentes condições de pressão, temperatura e principalmente, diferentes teores de água (até a região de saturação) com a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo - NIR.

[0010] LI *et al.* (LI, X.; LIANG, J.; LIN, S.; ZIMIN, Y.; ZHANG, Y.; UEDA, T. NIR Spectrum Analysis of Natural Gas Based on Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber. *Ieee Sensors Journal*, v. 12, p. 2362 – 2367, 2012) apresentaram estudos quantitativos, utilizando da espectroscopia do infravermelho próximo, das

composições químicas de misturas de gases, como o gás natural, com base em uma célula de fibra. Os espectros de absorção dos gases do metano e etano foram investigados na região do infravermelho próximo. As linhas de absorção do gás etano foram observadas na região de 1600-1616 nm e eram totalmente diferentes das do gás metano. Nesse trabalho não foi feita nenhuma determinação acerca do teor de água em gás natural a alta pressão, como na atual proposta.

[0011] DANTAS et al. (DANTAS, H. V.; BARBOSA, M. F.; NASCIMENTO, E. C. L.; MOREIRA, P. N. T.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U. Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 114, p. 210–215, 2014) desenvolveram um método para análise de rastreio rápido e não destrutivo de gás natural em relação ao teor de metano usando espectrometria de infravermelho próximo (NIR). A análise de triagem NIR foi então realizada utilizando um modelo SIMCA (modelagem independente suave de modelos). Para este fim, amostras com conteúdo de metano acima e abaixo da especificação de 85,0% mol/mol foram consideradas negativas e positivas, respectivamente. Seus resultados indicam que o uso da espectrometria NIR pode ser de valor para controle de qualidade de rotina de gás natural em relação ao teor de metano. Nesse caso também, não foram utilizadas condições de altas pressões, apesar do uso da técnica NIR, e não foi feito também nenhum rastreio acerca do teor de umidade do gás natural.

[0012] JACKSON et al. (JACKSON, K.; BOWMAN, L. E.; FULTON, J. L. Water solubility measurements in supercritical fluids and high-pressure liquids using near-infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 67, p. 2368–2372, 1995) descreveram uma técnica relativamente rápida e barata para medir solubilidades da água usando uma célula óptica e um espectrofotômetro NIR. Esta técnica também é aplicável a gases refrigerantes comuns e recentemente desenvolvidos, onde as solubilidades de água são muitas vezes desconhecidas a temperaturas muito acima da temperatura ambiente. Neste trabalho apenas estudos envolvendo CO<sub>2</sub> e água foram desenvolvidos, diferente da patente

requerida que utilizou também o gás metano para melhor representar o gás natural em condições de altas pressões.

[0013] GHAFRI et al. (GHAFRI, S. Z. S.; FORTE, E.; MAITLAND, G. C.; HENRÍQUEZ, J. J. R.; TRUSLE, J. P. M. Experimental and Modeling Study of the Phase Behavior of (Methane + CO<sub>2</sub> + Water) Mixtures. *The Journal Physical Chemistry B*, v. 118, p. 14461–14478, 2014) relataram as medidas de equilíbrio de fase no sistema (metano + dióxido de carbono + água) realizadas com um aparelho analítico quasi-estático de alta pressão. As medidas foram feitas sob condições de equilíbrio líquido-vapor (duas fases), equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor (VLLE) e equilíbrio líquido-líquido-vapor -hidrato de quatro fases. Os dados VLLE obtidos para esta mistura foram modelados com a equação SAFT-VR. Nesse estudo não foi utilizada a técnica NIR para obter as medidas de equilíbrio de fases.

### **ESTADO DA TÉCNICA**

[0014] A literatura técnica especializada revela alguns documentos de patentes que fazem referência o monitoramento do teor de água em gás natural em alta pressão com espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Para embasar o critério de novidade e atividade inventiva foi realizada uma pesquisa na base de patentes do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) que compila o acervo de patentes depositadas do Brasil, e na base europeia de Patentes (Espacenet) que compila o acervo de patentes depositadas em mais de 90 países. Na pesquisa realizada não foi identificada nenhum documento de patente que faz referência monitoramento do teor de água em gás natural em alta pressão com espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) com as mesmas características e potencial de aplicação.

[0015] Os documentos de maior relevância serão descritos a seguir, entretanto, é importante deixar claro que nenhum deles fere o quesito de novidade da patente de invenção requerida nesse documento, tendo em vista que o conceito inventivo aqui proposto difere consideravelmente dos de infravermelho próximo

(NIR) como um método de detecção composicional (hidrocarbonetos e água) do gás natural e também da densidade das misturas, através de uma calibração do equipamento.

[0016] O documento **CN103119437** refere-se a um método desenvolvido para aplicação em líquidos (petróleo) utilizando espectroscopia IR em as condições de pressão e temperatura ambiente. O referido método é consideravelmente diferente da invenção proposta no presente pedido de patente, tendo em vista que apresenta condições termodinâmicas distintas, processo e aplicação diferentes, não podendo ser considerada como limitante do estado da técnica para a invenção aqui reivindicada.

[0017] O documento **CN106596460** refere-se a medições utilizando a espectroscopia de infravermelho (não especifica qual região) para analisar, por amostragem, sistemas líquidos, além disso seu estudo é realizado num sistema onde a água (na sua fase líquida) é predominante. Os referidos métodos apresentados acima são consideravelmente diferentes da invenção proposta no presente pedido de patente, tendo em vista que apresenta aplicações distintas, onde a presente invenção detecta a partir da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) pequenas quantidades de água em misturas de hidrocarbonetos gasosos (que podem ser detectados e quantificados também) in situ a condições de altas pressões que simulem condições de tubulações e processamento de gás natural, não podendo ser considerada como limitante do estado da técnica para a invenção aqui reivindicada.

[0018] A patente **KR20150039739** refere-se uso da espectroscopia de infravermelho próximo para quantificar teor de água de uma planta. O referido método apresentado acima é consideravelmente diferente da invenção proposta no presente pedido de patente, tendo em vista que apresenta aplicações distintas voltado para sistemas gasosos (misturas de hidrocarbonetos e outros gases) para identificar pequenas quantidades de vapor d'água in situ a condições de alta pressão, não podendo ser considerada como limitante do estado da técnica para a invenção aqui reivindicada

[0019] O documento **PI 0205413-2** refere-se a um método para quantificação de aditivos em hidrocarbonetos utilizando o NIR, por meio de resultados de tratamentos matemáticos e modelos de regressão multivariada aplicados sobre dados numéricos extraídos de espectros de adsorção adquiridos de amostras de hidrocarbonetos com e sem aditivos, na faixa de comprimentos de onda do infravermelho próximo (NIR). O documento **BR 10 2014 029355 8** refere-se a um processo para a detecção de naftenatos com auxílio de espectroscopia NIR em equipamentos da indústria do petróleo. Outro documento **DE10031674** trata da determinação do valor calorífico do gás natural usando a espectroscopia de absorvância (IR). O diferencial da presente patente reivindicada diz respeito a utilização de outra região do infravermelho, a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), além disso, será determinada a quantidade/teor de água e hidrocarbonetos em correntes de gás natural, bem como a densidade das misturas. Os referidos métodos apresentados acima são consideravelmente diferentes da invenção proposta no presente pedido de patente, tendo em vista que apresenta processo e aplicação diferentes, não podendo ser considerada como limitante do estado da técnica para a invenção aqui reivindicada.

[0020] O documento **AT503665** discorre sobre a determinação da concentração de hidrocarbonetos em amostras de água e do solo, utilizando a espectroscopia (IR e NIR) para fazer a quantificação. Outro documento **WO2016155650** desenvolve um método para determinação do teor de água na coagulação de sangue humano utilizando o infravermelho próximo (NIR) para realizar essa quantificação em amostras. O documento **CN104713847** utiliza o NIR como detector de água em amostras de pena de pelúcia. Os referidos métodos apresentados acima são consideravelmente diferentes da invenção proposta no presente pedido de patente, tendo em vista que apresenta processo e aplicação diferentes, não podendo ser considerada como limitante do estado da técnica para a invenção aqui reivindicada.

[0021] O documento **US6157455** realiza a medição do valor calorífico in situ e em tempo real do gás natural. O referido método apresentado acima é

consideravelmente diferente da invenção proposta no presente pedido de patente, onde a identificação quantitativa do teor de água em gás natural em qualquer condição de T e P, além disso, poderia ser identificado também a quantidade de cada componente presente nessas correntes gás, não podendo ser considerada como limitante do estado da técnica para a invenção aqui reivindicada.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

[0022] A presente invenção se refere a um método para o monitoramento *on-line* do teor de água e da densidade de sistemas gasosos representativos do gás natural em condições de alta pressão (até 200 bar), utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

[0023] O método apresentado é o aprimoramento das técnicas já existentes para monitoramento de propriedades de interesse das correntes gasosas, como por exemplo, o teor de água e densidade. Esse aprimoramento deve ser realizado a fim de adequar corretamente as unidades de tratamento de correntes de gases, principalmente com elevado teor de CO<sub>2</sub>. Assim, o método desenvolvido utiliza a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para quantificar pequenas composições de água em correntes de gás natural. Atualmente só existem métodos/dados que quantificam apenas a composição da água em gás em baixas pressões.

[0024] Nesse contexto, o desenvolvimento de um equipamento ou método de monitoramento capaz de quantificar a composição (a qualquer estado, na saturação da água em gás ou abaixo) antes do processamento do GN ou após, eliminaria as técnicas mais antigas que utilizam cálculos ou dados de ponto de orvalho para fazer essa quantificação. Esse monitoramento/sensor aperfeiçoaria também a logística das análises de teor de água do gás produzido nas plataformas de petróleo e gás, onde devido às longas distâncias acabam inviabilizando esse processo.

[0025] As principais vantagens acerca desse método são:

[0026] Ser aplicável em condições de altas pressões;

[0027] Capaz de identificar outros componentes além da água (hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, etc);

[0028] Pode ser aplicado para o monitoramento da densidade da mistura em condições de alta pressão, identifica pequenas quantidades de água no gás (região da saturação e abaixo da saturação) instantaneamente;

[0029] Aplicável continuamente (não necessita de amostragem); é um método não destrutivo;

[0030] Pode ser adotado antes do condicionamento do gás natural, para conhecer a quantidade exata de vapor d'água e após a desidratação para garantir que a quantidade máxima de água contida no gás para comércio e transporte atenda as especificações.

### **BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS**

[0031] **Figura 1.** Diagrama esquemático da unidade de alta pressão. [1] cilindros de metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono e propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), [2] bombas tipo seringa, [3] transdutor de pressão, [4] válvula de alimentação de CO<sub>2</sub> e metano, [5] banho termostático, [6] termopar, [7] pistão de pressurização, [8] célula de volume variável, [9] manta aquecedora, [10] sonda do espectrofotômetro de infravermelho próximo, [11] espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), [12] computador para análise dos dados, [13] válvula de alívio do pistão.

[0032] **Figura 2.** Espectros NIR coletados dos sistemas CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O (na saturação) a 20, 30 e 45°C e 100 bar.

[0033] **Figura 3.** Gráficos dos valores preditos vs. valores observados para teor de água em metano em condições de saturação a 20, 30 e 45°C na faixa de pressão de 10 a 200 bar.

[0034] **Figura 4.** Gráfico dos valores preditos vs. valores observados para densidade da mistura metano+água na condição de saturação a 30°C na faixa de pressão de 10 a 200 bar.

## **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[0035] Nesta seção serão revelados todos os detalhes do processo de desenvolvimento e obtenção do dito **'MÉTODO PARA MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE GASES SOB ALTA PRESSÃO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)'** cujo intuito é o de descrever, suficiente e claramente, todas as etapas que envolvem o processo para o monitoramento on-line do teor de água e da densidade de sistemas gasosos representativos do gás natural, e dessa forma, embasar a suficiência descritiva desta invenção. Assim, conforme mencionado anteriormente, a invenção proposta, realiza monitoramento on-line do teor de água e da densidade de sistemas gasosos do gás natural em condições de alta pressão até 200 bar, utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

[0036] Para o desenvolvimento do dito processo, algumas etapas iniciais foram realizadas. A descrição destas etapas preliminares tem por objetivo elucidar de forma mais clara a invenção proposta e revelar de forma mais detalhada a concretização da invenção e possibilidade de modificações do processo dentro do mesmo conceito inventivo.

[0037] Resultados semelhantes aos apresentados para o sistema metano e água foram obtidos para o sistema  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{água}$  (na saturação e abaixo da saturação) que exibiram também o mesmo comportamento. Com isso comprovou-se a capacidade da técnica em monitorar/quantificar sistemas gasosos contendo água em condições de alta pressão. Os dados estatísticos obtidos acerca de cada modelo desenvolvido apresentam boa correlação e por consequência boa representatividade. O presente processo permite a determinação on-line do teor de água e da densidade de correntes de gás natural em condições de alta pressão utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) através das seguintes etapas:

**Etapa 1 → I. Adaptar o método estático sintético com o acoplamento de uma sonda de infravermelho próximo com caminho óptico variável**

Para desenvolvimento do método proposto, primeiramente foi realizado a calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR). Para tanto, empregou-se uma célula de alta pressão de volume variável baseada no método estático sintético construída em aço inoxidável (30 cm de comprimento, 1,9 cm de diâmetro interno e 3,2 cm de espessura de parede), que possui volume total de aproximadamente 83 mL. Este volume é reduzido para aproximadamente 53 mL de volume útil, pois dentro dela é inserido um pistão para controle da pressão do sistema. Essa célula conta ainda com duas janelas de safira laterais que possibilitam análise visual do sistema. Um transdutor de pressão (Marca NOVUS, TP HUBA, modelo 691) e um termopar (Marca SALCAS, tipo J) fazem o monitoramento da pressão e temperatura do sistema, respectivamente.

[0038] Realizou-se uma alteração na configuração do aparato tradicional estático sintético, por meio do acoplamento de uma sonda de imersão de infravermelho próximo resistente à pressão. A sonda NIR (série 650 da PSD (Precision Sensing Devices, Inc)) utilizada é de transfectância, pois possui espelho na parte inferior do seu caminho ótico, que reflete para o detector toda radiação não absorvida pela amostra. O caminho ótico tem espessura ajustável de 1 a 20 mm (neste trabalho utilizou-se 10 mm para todos os experimentos), resiste a pressões de até 340 bar e a temperaturas de 300°C. A sonda é conectada ao espectrofotômetro de infravermelho próximo por meio de fibras óticas. O equipamento foi fabricado pela Thermo Fisher Scientific, modelo Antaris MX Process Analyzer, é específico para análise na faixa espectral de 14000  $\text{cm}^{-1}$  a 3800  $\text{cm}^{-1}$  (714 – 2631 nm) com resolução menor que 1  $\text{cm}^{-1}$ . A unidade experimental está esquematicamente ilustrada na Figura 3.

## **Etapa 2 → Obtenção dos espectros NIR na condição de saturação da água em gás**

[0039] A primeira etapa foi realizada sob as condições de saturação de água em gás. O procedimento consiste primeiramente em montar as partes da célula (pistão, conexões das linhas de gases e das janelas de safira) e acoplar a sonda NIR na célula por meio de um flange. Uma vez montada, é necessário que a

célula esteja totalmente seca, sem nenhum resquício de água, pois a quantidade de água a ser inserida é extremamente baixa. Para garantir que a célula estivesse seca, antes dos experimentos a célula era lavada com acetona e levada a um forno em temperatura baixa (aproximadamente 50°C).

[0040] Para manter a temperatura controlada na célula, ela é inserida dentro de um bloco metálico com caminhos internos por onde circula um fluido térmico proveniente de um banho termostático (Criostato 521TD, Ethik). Enquanto o banho atinge a temperatura desejada a célula é carregada com aproximadamente 5 mL de água com o auxílio de uma seringa. Este volume é suficiente para garantir que o sistema possua água em excesso em qualquer condição de pressão e temperatura avaliada neste estudo. Quando a temperatura desejada é atingida fecha-se todas as conexões da célula e então adiciona-se o gás ou gases (um por vez) até alcançar a pressão/composição de interesse. O sistema é mantido sob agitação contínua (500 rpm), com auxílio de um agitador magnético e uma barra magnética recoberta com teflon.

[0041] Após atingir cada pressão desejada (na faixa entre 10 a 200 bar em intervalos de aproximadamente 10 bar), o sistema fica estabilizando por aproximadamente 15 minutos e em seguida um comando é dado no espectrofotômetro para coleta de 10 espectros. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 20, 30 e 45 °C.

### **Etapa 3 → Obtenção de espectros abaixo da saturação de água em gás**

[0042] A etapa de aquisição de dados abaixo da saturação é realizada a fim de obter novos espectros para o banco de dados com menores frações molares de água, visando simular correntes que já passaram por um processo de desidratação, mas ainda apresentam certa quantidade de água, e seu procedimento é bastante semelhante ao anterior. Primeiramente adiciona-se dentro da célula de alta pressão uma quantidade conhecida de água com o auxílio de uma micropipeta no início do experimento. Em seguida, inicia-se a adição do gás ou gases até atingir a pressão de interesse. Ressalta-se que a cada injeção quantifica-se precisamente a quantidade de gás adicionada para

calcular a fração molar de água presente no sistema. Da mesma maneira que o procedimento empregado nas medidas em condições de saturação, a cada injeção de gás o sistema é homogeneizado durante 15 min antes da coleta dos espectros.

**Etapa 4 → Ajuste do modelo quimiométrico e interpretação dos resultados**

**[0043]** Para realizar uma análise de espectroscopia NIR é necessário um conjunto de calibração ou treinamento para construção do modelo de calibração, bem como um conjunto de validação ou teste para avaliar a capacidade de predição do modelo de calibração (CAI, C. B.; YANG, H. W.; WANG, B.; TAO, Y. Y.; WEN, M. Q.; XU, L. Using near-infrared process analysis to study gas–solid adsorption process as well as its data treatment based on artificial neural network and partial least squares. *Vibrational Spectroscopy*, v. 56, p. 202–209, 2011). Assim o espectrofotômetro torna-se capaz de predizer ou monitorar em tempo real os fenômenos que ocorrem nos sistemas à alta pressão.

**[0044]** As variáveis monitoradas em todos os experimentos foram: o teor de água (em fração molar ou mássica) cujos dados foram extraídos da literatura e a densidade da fase vapor (a partir da literatura/modelos). A faixa de cada propriedade investigada está expressa na Tabela 1 e dessa maneira o banco de dados de espectros será construído.

**[0045]** **Tabela 1:** Variáveis que serão monitoradas na calibração.

Propriedade	Faixa
Teor de água (fração molar)	0,00014 – 0,01250
Densidade (mol/L)	0,6624 – 9,5

**[0046]** Uma vez que o banco de dados de espectros foi formado (englobando diferentes condições de pressão, temperatura e composição) aplicou-se o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Square*) para ajustar e testar o desempenho dos modelos quimiométricos

para cada uma das propriedades em uma determinada temperatura. A aquisição dos espectros, e a calibração através do método de regressão PLS, bem como a predição e validação dos modelos obtidos foram realizadas por meio do *software* da *Thermo Scientific* denominado TQ ANALYST.

**[0047]** Para avaliar o desempenho do método utilizando o espectrofotômetro NIR para o monitoramento do teor de água em sistemas gasosos foram realizados experimentos com os sistemas CH<sub>4</sub> + água e CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + água, na saturação e abaixo da saturação, nas temperaturas de 20, 30, 45 e 50°C e na faixa de pressão entre 5 e 200 bar. A seguir são apresentados os principais resultados obtidos acerca do sistema metano e água, os quais exprimem a eficiência da técnica. Ressalta-se que o método apresentou excelente desempenho para todos os sistemas avaliados.

### **Sistema CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O**

**[0048]** A calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) para este sistema foi realizada empregando dados de solubilidade da água em gás (metano) disponíveis na literatura. A Figura 1 apresenta uma compilação dos espectros NIR coletados para o sistema metano e água nas condições de temperatura de 20, 30 e 45°C e pressão de 100 bar.

**[0049]** Após a coleta dos espectros para cada temperatura e pressão foram desenvolvidos modelos de calibração para a propriedade teor de água da fase gasosa, primeiramente para as três temperaturas individualmente cujas principais informações dos modelos estão apresentadas na Tabela 2.

**[0050]** A partir disso foram obtidos parâmetros quimiométricos em dados de erros da calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSECV), previsão (RMSEP) e coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) (Tabela 2). Os erros de calibração (RMSEC) para toda faixa de temperatura de 20, 30 e 45°C apresentam valores baixos em relação aos dados fornecidos para calibração, indicando assim uma boa correlação que também é confirmado através do coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) onde todos encontram-se acima de 0,99. Os erros de previsão (RMSEP)

assemelham-se aos da calibração, apresentando também uma ótima correlação, uma vez que também todos os valores de  $R^2$  se apresentaram maiores que 0,99 para as três temperaturas.

**[0051]Tabela 2.** Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP e  $R^2$  de calibração e de predição para os modelos quimiométricos de teor de água (na saturação) para o sistema  $CH_4+H_2O$ .

	Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	$R^2$ Calibração	RMSEP	$R^2$ Predição
<b>Fração Molar (xH<sub>2</sub>O)</b>	20	0,00009	0,000022	0,9983	0,000021	0,9988
	30	0,0002	0,00002	0,9998	0,00002	0,9998
	45	0,00032	0,000035	0,9999	0,000047	0,9997

[0052] Na Figura 2, é apresentado os gráficos de valores preditos pelo modelo versus os valores experimentais (preditos vs. observados) para fração molar da água na fase gasosa. Nos gráficos estão apresentados os pontos calculados na etapa de calibração do modelo juntamente com os pontos preditos posteriormente (um terço do total). Os pontos não estão diferenciados, pois devido à quantidade de valores no mesmo gráfico os marcadores encontram-se sobrepostos impossibilitando a diferenciação. Ressalta-se que os pontos preditos estão espalhados por toda a faixa de fração molar utilizada na calibração, inclusive nos extremos. Esse procedimento foi adotado para todos os sistemas apresentados neste estudo. Analisando a figura verifica-se uma linearidade entre os valores reais e os valores calculados através do modelo tanto na etapa de calibração quanto na predição para todas as temperaturas estudadas, indicando assim uma boa correlação do modelo com os dados experimentais. Cabe destacar que as frações molares de água na fase gasosa preditas pelos modelos são relativamente baixas, na faixa entre 0,000186 (20 °C

e 200 bar) e 0,00954 (45 °C e 10 bar), comprovando assim a alta sensibilidade do espectrofotômetro NIR para o monitoramento desta propriedade.

[0053] O método é bastante eficiente em prever o teor de água, em fração molar, dos sistemas citados. Porém ela tem competência também para outras propriedades como é o caso densidade. Dessa maneira estudou-se também acerca da densidade da mistura metano e água na faixa de pressão entre 10 e 200 bar e temperatura de 30°C. Os espectros utilizados para desenvolver essa calibração foram os mesmos utilizados para desenvolver o modelo do teor de água a 30°C (Figura 1). Os parâmetros quimiométricos acerca desse novo modelo estão exibidos na Tabela 3.

[0054] **Tabela 3.** Valores de  $R^2$ , RMSEC, RMSEP, RMSECV e número de fatores para os modelos quimiométricos de densidade da mistura do sistema  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ .

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	$R^2$ Calibração	RMSEP	$R^2$ Predição	Fatores
30	0,07214	0,0539	0,9999	0,0476	0,9998	4

[0055] Os erros obtidos são relativamente baixos, além disso, seus coeficientes de correlação apresentam-se com valores acima de 0,99, indicando uma boa correlação deste modelo. O número de fatores 4 indica pouca complexidade da modelagem deste sistema. Esses ótimos resultados podem ser observados também na Figura 3, onde encontra-se o gráfico de valores de densidade preditos vs. valores de densidade observados.

[0056] O gráfico apresentado na Figura 3 é o que melhor representa o sistema em relação a densidade da mistura, uma vez que tanto os pontos fornecidos ao NIR para calibração, quanto os pontos obtidos por ele, apresentam-se tocando a reta traçada no gráfico. Deduzindo assim que há pouca ou quase nenhuma diferença entre esses pontos.

[0057] Resultados semelhantes aos apresentados para o sistema metano e água foram obtidos para o sistema  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{água}$  (na saturação e abaixo da

saturação) que exibiram também o mesmo comportamento. Com isso comprovou-se a capacidade da técnica em monitorar/quantificar sistemas gasosos contendo água em condições de alta pressão. Os dados estatísticos obtidos acerca de cada modelo desenvolvido apresentam boa correlação e por consequência boa representatividade.

## REIVINDICAÇÕES

1- **MÉTODO PARA MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE GASES SOB ALTA PRESSÃO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)**, caracterizado pelo fato de que compreende:

- I. Adaptar uma célula de alta pressão com um sistema de monitoramento por infravermelho próximo;
- II. Obter espectros NIR na condição de saturação da água em gás, em condições de baixa e alta pressão até 800 bar, preferencialmente entre 1 e 200 bar e diferentes temperaturas entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C;
- III. Obter espectros NIR abaixo da saturação de água em gás, em condições de baixa e alta pressão até 800 bar, preferencialmente entre 1 e 200 bar e diferentes temperaturas entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C;
- IV. Ajustar modelos quimiométricos para a determinação do teor de água e densidade de correntes de gás em alta pressão.

2- **MÉTODO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de utilizar uma célula de alta pressão, preferencialmente de volume variável contendo sensores para o monitoramento da pressão e temperatura do sistema e janelas de visualização, a dita célula de alta pressão conterá um sistema de monitoramento por infravermelho próximo, podendo ser células óticas resistentes à pressão e suas variações ou sondas de imersão, preferencialmente sondas de imersão de transfectância com caminho ótico ajustável e conectada a um espectrofotômetro de infravermelho próximo, tal sistema poderá operar em pressões de até 800 bar, preferencialmente entre 1 e 200 bar e temperaturas entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C.

3- **MÉTODO**, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a obtenção dos espectros NIR na condição de saturação da água em

gás em baixa ou alta pressão até 800 bar, preferencialmente entre 1 e 200 bar e diferentes temperaturas entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C, inicia-se com a montagem da célula e acoplamento da sonda NIR na célula totalmente seca, posteriormente, a célula é inserida em um módulo para controle da temperatura do sistema, em seguida adiciona-se água no interior da célula em uma quantidade suficiente para garantir saturação do gás, fecha-se a célula, fixa-se a temperatura e adiciona-se o gás ou mistura de gases, preferencialmente metano, CO<sub>2</sub> e metano+CO<sub>2</sub>, até alcançar a pressão de interesse, aguarda-se o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio e coleta-se os espectros NIR.

4- **MÉTODO**, de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a obtenção dos espectros nas condições abaixo da saturação da água em gás/gases em baixa ou alta pressão até 800 bar, preferencialmente entre 1 e 200 bar em diferentes temperaturas entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C, ser adicionado dentro da célula de alta pressão uma pequena quantidade de água precisamente conhecida utilizando uma micropipeta, a quantidade de água adicionada não é suficiente para saturação da fase gasosa e diferentes teores de água podem ser obtidos com este procedimento, posteriormente, a célula é inserida em um módulo para controle da temperatura do sistema onde fixa-se a temperatura e adiciona-se o gás ou mistura de gases, preferencialmente metano, CO<sub>2</sub> e metano+CO<sub>2</sub> em quantidades precisamente conhecidas até alcançar a pressão ou composição de interesse, aguarda-se o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio e coleta-se os espectros NIR.

5- **MÉTODO**, de acordo com as reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato da utilização dos espectros de infravermelho próximo obtidos nas diferentes condições de pressão, temperatura e composição para construção de modelos quimiométricos utilizando diferentes métodos de regressão lineares ou não lineares PCA, PCR, MLR, SIMCA, redes neurais artificiais e suas variações,

preferencialmente o PLS, para as propriedades físico-químicas de interesse do sistema, preferencialmente teor de água e densidade.

6- **MÉTODO**, de acordo com as reivindicações de 1 a 5, caracterizado por, após todas as etapas, novas injeções de gás ou gases podem ser executadas para coleta de espectros em diferentes condições de pressão e composição.

7- **MÉTODO**, de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de utilizar o modelo quimiométrico desenvolvido para monitorar e quantificar o teor de água no gás, preferencialmente metano, ou de mistura de gases, preferencialmente metano + dióxido de carbono em condições de baixa e alta pressão até 800 bar, preferencialmente de 1 a 200 bar e diferentes temperaturas na faixa entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C.

8- **MÉTODO PARA MONITORAMENTO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE GASES**, de acordo com as reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de utilizar o modelo quimiométrico desenvolvido para monitorar e quantificar propriedades físico-químicas, como a densidade de gases, preferencialmente metano ou de mistura de gases, preferencialmente metano + dióxido de carbono com diferentes teores de água, em condições de baixa e alta pressão (até 800 bar), preferencialmente de 1 a 200 bar em diferentes temperaturas na faixa entre 10 e 150 °C, preferencialmente entre 20 e 60 °C.

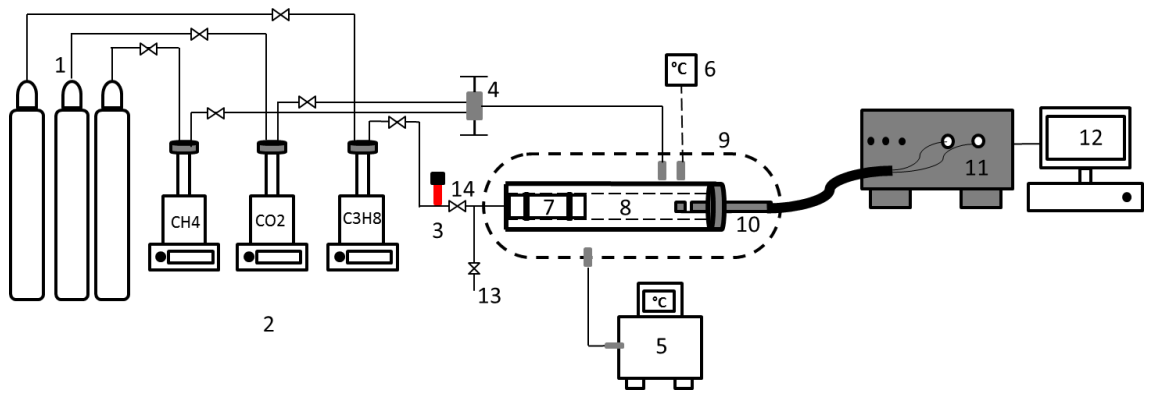


FIGURA 1.

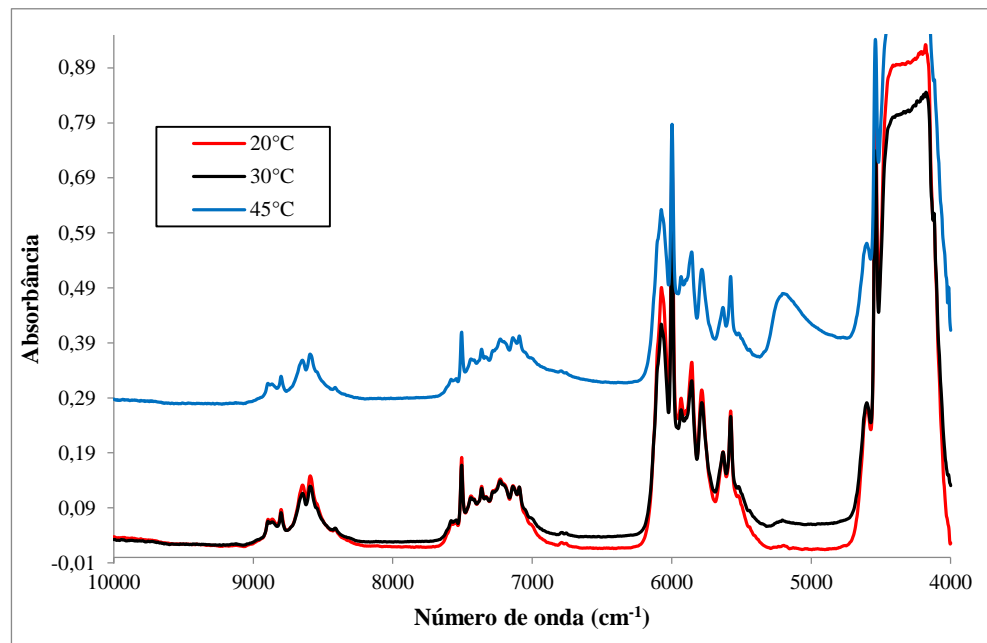


FIGURA 2.

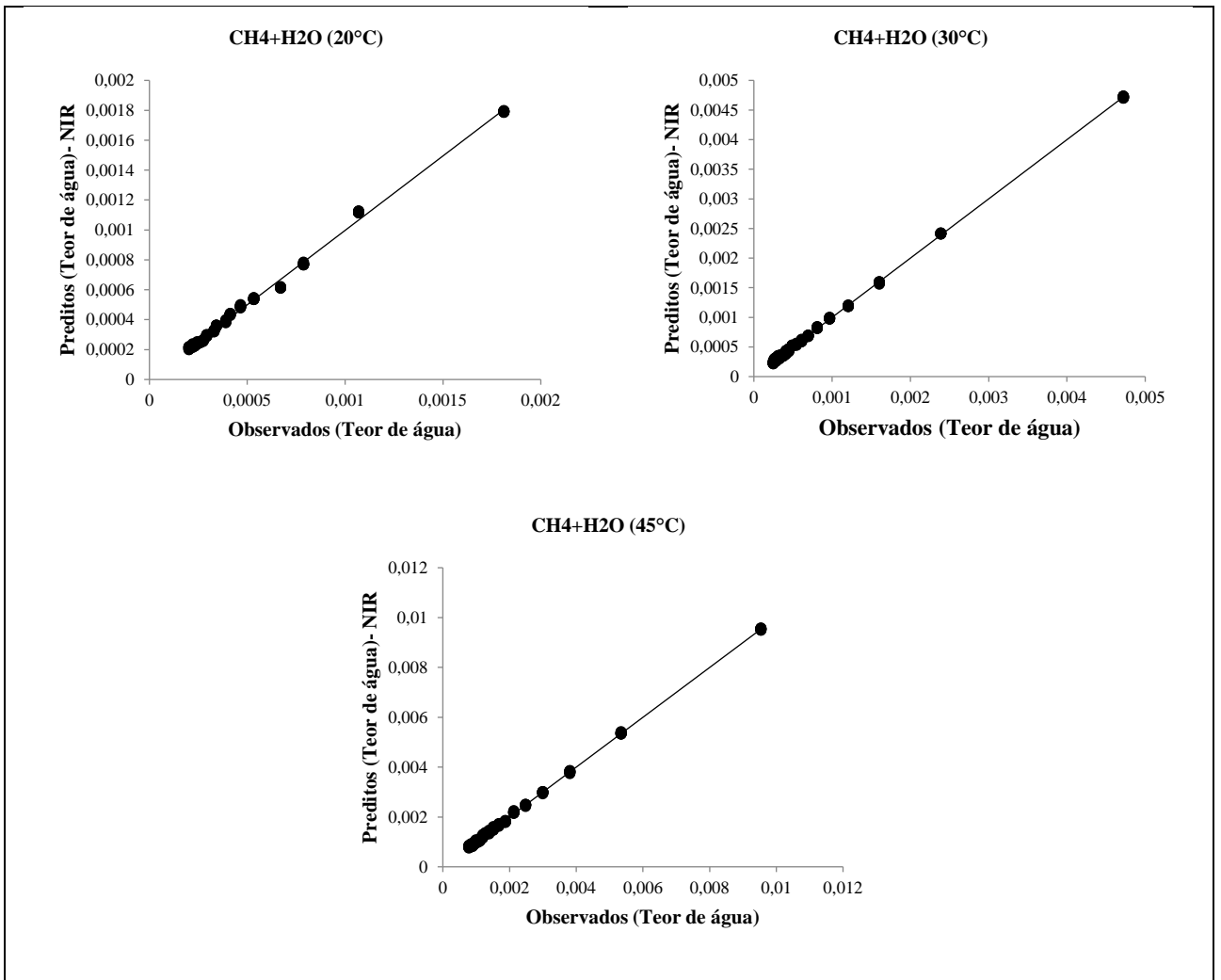


FIGURA 3.

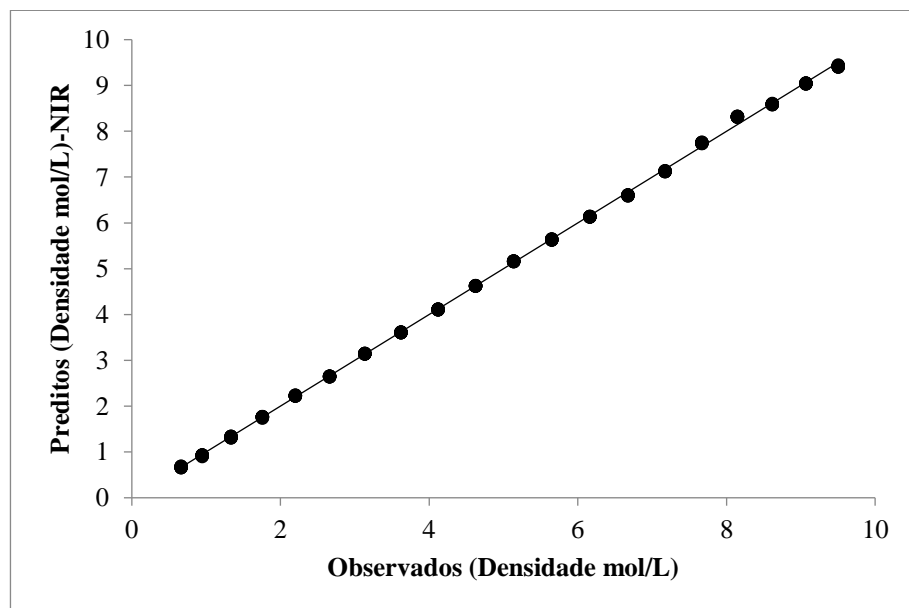


FIGURA 4.