UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Douglas Soares dos Santos

ANÁLISE COMPARATIVA DE TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO_2 NO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

RIO DE JANEIRO
2014

Douglas Soares dos Santos

ANÁLISE COMPARATIVA DE TECNOLOGIAS DE SEPARAÇÃO DE CO2 NO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Rio de Janeiro
2014

Santos, Douglas Soares dos

Análise comparativa de tecnologias de separação de CO_2 no processamento de gás natural. Douglas Soares dos Santos – Rio de Janeiro, 2014.

116 fl.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros.

1. Captura de CO_2. 2. Simulação de Processos. 3. Gás Natural. 4. Pré-sal. 5. Absorção Química com Etanolaminas. 6. Absorção Física. 7. Permeação em Membranas. 8. Métodos Híbridos. – Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. (Orient.). II. Medeiros, José Luiz de. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

Douglas Soares dos Santos

Análise comparativa de tecnologias de separação de CO_2 no processamento de gás natural.

Dissertação apresentada ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

_____
Profª. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

_____
Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc. - Orientador

_____
Ana Paula Musse, D.Sc.

_____
Leandro Chagas Barbosa, D.Sc.

_____
Prof. Claudinei de Souza Guimarães, D.Sc.

Rio de Janeiro
2014

“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”
Isaac Newton

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

Aos meus pais: João e Antônia. Obrigado por todo incentivo, força e amor dado.

As minhas irmãs: Taísa e Milena. Sou grato pela nossa união, cumplicidade. Tenho a certeza de que nós não falamos sobre amor entre irmãos, vivemos.

A minha sobrinha: Samyra. Mesmo com toda sua inocência, sempre soube me motivar.

Aos meus primos: Cristina, Felipe e Frederico Soares. Obrigado pelos conselhos, incentivos. Vocês moram em meu coração. Agradeço também aos meus primos-irmãos: Níkolas Pericles e Edil Pericles. Obrigado por cada oração, por acreditar em meu potencial. O mundo precisa de mais pessoas como vocês.

Ao meu amigo: Manoel Vitor Almeida Avancini. Obrigado pela sua amizade. Tenho a certeza que se eu não a tivesse, este caminho seria muito mais difícil.

Aos meus amigos: Natália Camara e Rodrigo Aquino. É imensurável o valor que vocês representam para mim.

Aos professores e meus orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz Medeiros. Obrigado por todo conhecimento transmitido, pela paciência e por acreditar no meu trabalho. Sou um eterno aprendiz.

A toda equipe do H2CIN. Impossível esquecê-los! Vocês estarão para sempre em mim, em meu coração. Sinto-me privilegiado ao lembrar todos os momentos que enfrentamos juntos. Momentos que ficarão para sempre em minha memória.

Ao Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), via PRH41, pelo financiamento deste projeto.

Aos meus professores-amigos da graduação, que não mediram esforços para impulsionar meus sonhos. Vocês fazem parte desta conquista!

Aos amigos que a UFRJ me proporcionou, desde colegas de turma aos que fiz na república, meu muito obrigado pelos momentos que vivemos. Obrigado por sonharem comigo.

Resumo

SANTOS, Douglas Soares dos. **Análise comparativa de tecnologias de separação de CO_2 resultante do processamento de gás natural.** Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

As matrizes energéticas da economia brasileira e mundial evidenciam a dependência de combustíveis de origem fóssil. Paralelamente, há recentes descobertas de reservas de petróleo e gás que, pelos desafios de exploração associados, tendem a promover um aquecimento no setor de Exploração & Produção (E&P) de óleo e gás. No Brasil, destacam-se os campos do Pré-Sal cujo gás natural (GN) associado ao óleo é rico em CO_2 em níveis muito acima da média das reservas mundiais. Neste contexto, os campos do Pré-Sal requerem o processamento do GN associado, estando excluída alternativa ambientalmente inadequada como a mera queima deste gás em *flares*, recurso este empregado em outros cenários de E&P. Dada esta condição, e que o gás natural comercializado no País deve apresentar teor máximo de CO_2 abaixo de 3% v/v, torna-se indispensável o desenvolvimento de novos processos e tecnologias para separação e despacho de forma ambientalmente correta deste gás. Portanto, o trabalho contempla algumas tecnologias existentes para a captura e separação de CO_2 de GN, sendo realizada uma comparação crítica, em bases técnicas, econômicas e ambientais, de tecnologias selecionadas de separação de CO2 de gás natural. Dentre as configurações aqui consideradas destacam-se tecnologias de separação de CO_2 por Permeação em Membranas, tecnologias de Absorção Química por solventes aquosos com Etanolaminas tais como Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Metil-dietanolamina (MDEA), bem como outras misturas destas aminas como MEA/MDEA e DEA/MDEA. Também foram consideradas tecnologias de Absorção Física por solventes Oxigenados como Carbonato de Propileno e variantes híbridas das anteriores. Estas alternativas de remoção de CO_2 de GN foram configuradas em fluxogramas de processo em ambiente de simulação ASPEN HYSYS. As tecnologias foram avaliadas quanto ao desempenho, em termos de consumo energético mecânico e térmico e emissões de CH_4, C_2H_6 e CO_2, operando individualmente ou de forma híbrida. Apresentam-se, também, comparações de desempenhos econômico e ambiental.

Abstract

SANTOS, Douglas Soares dos. **Comparative analysis of separation technologies of CO_2 from the natural gas processing.** Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Brazilian and World energy matrices exhibit strong dependence on fossil fuels. At the same time, the recent Brazilian discoveries of giant offshore fields of oil and gas tend to promote intense activity in the sector of exploration & production of oil and gas in this country. In Brazil, the Pre-Salt fields have huge prominence and a particularly relevant fact is that the Pre-Salt oil and its associated natural gas (NG) are rich in CO_2 at levels much higher than the average World reserves. In this context, the extraction of Pre-Salt oil would require the processing of huge flow rates of the associated NG, where environmentally inadequate alternatives, like the mere burning of it in flares, are expressly ruled out from the outset. From this fact and given that the Brazilian requirements for NG commercialization demand CO_2 below 3%v/v, it is mandatory that new separation processes and technologies become ready for massive capture of CO_2 and, at the same time, able to dispatch such gas via environmentally correct ways. Therefore, the work investigates some existing separation technologies for CO_2 capture from NG in terms of a critical comparison among them on technical, economic and environmental grounds. The technologies for CO_2 capture from NG that were approached include Membrane Permeation, Chemical Absorption with aqueous Ethanolamines such as Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Methyl Diethanolamine (MDEA), as well certain blends of ethanolamines like MEA/MDEA and DEA/MDEA. Other capture technologies were also considered such as Physical Absorption with Oxygenated solvents like Propylene Carbonate, and Hybrid variants. Processing flowsheets for the aforementioned separation technologies for CO_2 removal from NG were implemented within ASPEN-HYSYS simulation environment. The performances of the technological alternatives, operating individually or in hybrid configurations, were evaluated in terms of mechanical and thermal energy consumptions, and atmospheric emissions of CH_4, C_2H_6 and CO_2. Economic and environmental performances are also compared.

Lista de Figuras

Figura 1. Área do pré-sal e limites territoriais dos estados, contemplando suas respectivas bacias.... 6

Figura 2. Demonstração do sistema para gás associado e não associado no cenário de extração do gás natural..... 9

Figura 3. Representação do aumento das Reservas de Petróleo e Gás Natural entre 1980 e 2009 (Bilhões de boe)..... 10

Figura 4. Mapa de seleção de processo para a remoção de CO_2 sem H_2S na composição do gás... 20

Figura 5. Mapa de seleção de processo para a remoção de H_2S sem CO_2 na composição do gás.. 20

Figura 6. Mapa de seleção de processo para remoção simultânea de H_2S e CO_2 a partir do gás natural..... 21

Figura 7. Mapa de seleção de processo para a remoção seletiva de H_2S contendo CO_2 na composição do gás..... 21

Figura 8. Processos de remoção de CO_2..... 22

Figura 9. Mapa de seleção para tecnologia de captura de CO_2 a partir do gás natural (vazão de gás *versus* composição de CO_2), indicando a tecnologia mais recomendada para o cenário encontrado. 23

Figura 10. Sistema de funcionamento do interior de uma coluna absorvedora..... 26

Figura 11. Fluxograma de processo à absorção química para a captura de CO_2..... 27

Figura 12. Demonstração de uma planta de absorção química em escala industrial..... 27

Figura 13. Representação do módulo de permeação por membranas utilizado para o processamento do gás natural..... 28

Figura 14. Módulo de membranas……..... 29

Figura 15. Comparação entre a área requerida pela unidade de permeação em membranas e absorção química, respectivamente..... 32

Figura 16. Fluxograma simplificado para o Processo de Absorção Física por Carbonato de Propileno (CP)..... 34

Figura 17. Fluxograma simplificado do Processo Híbrido..... 37

Figura 18. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por absorção em solução aquosa com monoetanolamina (MEA), GN com 20% de CO_2..... 48

Figura 19. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por absorção em solução aquosa com monoetanolamina (MEA), GN com 25% de CO_2..... 49

Figura 20. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por absorção em solução aquosa com monoetanolamina (MEA), GN com 30% de CO_2..... 50

Figura 21. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por solução aquosa com dietanolamina (DEA), GN com 20% de CO_2..... 50

Figura 22. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por solução aquosa com dietanolamina (DEA), GN com 25% de CO_2..... 51

Figura 23. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por solução aquosa com dietanolamina (DEA), GN com 30% de CO_2..... 51

Figura 24. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre monoetanolamina (MEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 20% de CO_2..... 52

Figura 25. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre monoetanolamina (MEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 25% de CO_2..... 52

Figura 26. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre monoetanolamina (MEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 30% de CO_2..... 53

Figura 27. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre dietanolamina (DEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 20% de CO_2..... 53

Figura 28. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre dietanolamina (DEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 25% de CO_2..... 54

Figura 29. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre dietanolamina (DEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 30% de CO_2..... 54

Figura 30. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Permeação em Membranas (PM), GN com 20% de CO_2..... 55

Figura 31. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Permeação em Membranas (PM), GN com 25% de CO_2..... 55

Figura 32. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Permeação em Membranas (PM), GN com 30% de CO_2..... 56

Figura 33. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Absorção Física em Solvente Carbonato de Propileno (CP), GN com 20% de CO_2..... 57

Figura 34. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Absorção Física em Solvente Carbonato de Propileno (CP), GN com 25% de CO_2..... 58

Figura 35. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Absorção Física em Solvente Carbonato de Propileno (CP), GN com 30% de CO_2..... 58

Figura 36. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida PM + AQE-MEA: Permeação em Membranas (PM) seguida AQE com solução aquosa de monoetanolamina (MEA), GN com 20% de CO_2..... 59

Figura 37. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida PM + AQE-MEA: Permeação em Membranas (PM) seguida AQE com solução aquosa de monoetanolamina (MEA), GN com 25% de CO_2..... 60

Figura 38. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida PM + AQE-MEA: Permeação em Membranas (PM) seguida AQE com solução aquosa de monoetanolamina (MEA), GN com 30% de CO_2..... 60

Figura 39. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida: Absorção Física com Carbonato de Propileno (CP) conjugada a Permeação em Membranas (PM) empregado para tratamento de GN com 20%, 25% e 30% de CO_2..... 61

Figura 40. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2..... 72

Figura 41. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2..... 72

Figura 42. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2..... 73

Figura 43. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2..... 73

Figura 44. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2..... 74

Figura 45. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2..... 74

Figura 46. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2..... 75

Figura 47. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2..... 75

Figura 48. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2..... 76

Figura 49. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2..... 76

Figura 50. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2..... 77

Figura 51. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2..... 77

Lista de Tabelas

Tabela 1. Tabela de especificação para o Gás Natural..... 12

Tabela 2. Vantagens e desvantagens compreendidas para utilização do solvente MEA..... 28

Tabela 3. Prós e contras de um sistema de membranas comercias..... 31

Tabela 4. Vantagens e desvantagens do Processo de Absorção Física por Carbonato de propileno..... 34

Tabela 5. Comparativo entre os solventes utilizados na metodologia híbrida..... 38

Tabela 6. Condições de operação para tecnologias de captura de CO_2 em gás natural..... 38

Tabela 7. Fatores que afetam o custo de Operação..... 39

Tabela 8. Fatores que afetam o custo operacional..... 40

Tabela 9. Fatores de custo para calcular OPEX..... 41

Tabela 10. Custo relativo para as matérias-primas selecionadas..... 42

Tabela 11. Processos de remoção de CO_2 de gás natural escalados para análise comparativa..... 45

Tabela 12. Condições de operação para os processos investigados..... 46

Tabela 13. Composição de GN rico em CO_2 para finalidades do presente estudo..... 46

Tabela 14. Valores para permeância destinados a configuração do módulo de permeação por membrana..... 56

Tabela 15. Dados obtidos a partir das simulações realizadas: consumo energético, perdas dos principais compostos e emissões compreendidas (GN, 20% CO_2)..... 63

Tabela 16. Dados obtidos a partir das simulações realizadas: consumo energético, perdas dos principais compostos e emissões compreendidas (GN, 25% CO_2)..... 64

Tabela 17. Dados obtidos a partir das simulações realizadas: consumo energético, perdas dos principais compostos e emissões compreendidas (GN, 30% CO_2)..... 65

Tabela 18. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 20% CO_2)..... 66

Tabela 19. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 25% CO_2)..... 66

Tabela 20. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 30% CO_2)..... 66

Tabela 21. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2..... 69

Tabela 22. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2..... 69

Tabela 23. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2..... 69

Tabela 24. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2..... 69

Tabela 25. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2..... 70

Tabela 26. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2..... 70

Tabela 27. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2..... 70

Tabela 28. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2..... 70

Tabela 29. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2..... 71

Tabela 30. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2..... 71

Tabela 31. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2..... 71

Tabela 32. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2..... 71

Tabela 33. Valores referentes ao custo de implantação para cada planta (GN, 20% CO_2)..... 78

Tabela 34. Valores referentes ao custo de implantação para cada planta (GN, 25% CO_2)..... 79

Tabela 35. Valores referentes ao custo de implantação para cada planta (GN, 30% CO_2)..... 79

Tabela 36. CAPEX para as tecnologias avaliadas com 20% de CO_2 na corrente de gás natural..... 80

Tabela 37. CAPEX para as tecnologias avaliadas com 25% de CO_2 na corrente de gás natural..... 80

Tabela 38. CAPEX para as tecnologias avaliadas com 30% de CO_2 na corrente de gás natural..... 80

Tabela 39. Valores referentes ao custo de operação para cada planta (GN, 20% CO_2)..... 81

Tabela 40. Valores referentes ao custo de operação para cada planta (GN, 25% CO_2)..... 81

Tabela 41. Valores referentes ao custo de operação para cada planta (GN, 30% CO_2)..... 81

Tabela A1. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de monoetanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2..... 93

Tabela A2. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de dietanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2..... 93

Tabela A3. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de monoetanolamina e metildietanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2..... 94

Tabela A4. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de dietanolamina e metildietanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2..... 95

Tabela A5. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção física por carbonato de propileno com 20, 25 e 30% de CO_2..... 95

Tabela A6. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção física pela tecnologia de permeação em membranas com 20, 25 e 30% de CO_2..... 96

Tabela A7. Dimensionamento dos equipamentos para o processo híbrido com solução aquosa de monoetanolamina e permeação por membranas com 20, 25 e 30% de CO_2..... 96

Tabela A8. Dimensionamento dos equipamentos para o processo híbrido por carbonato de propileno e permeação por membranas com 20, 25 e 30% de CO_2..... 97

Lista de Abreviaturas e Símbolos

WAR– *Waste Algorithm Reduction* ou Algoritmo para redução de resíduos.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

C_2F_6 - Perfluorcarbonos

$C_4H_6O_3$ – Carbonato de propileno

CAPEX – Custo de Capital

CCGS - Captura e Armazenamento de Carbono em Reservatórios Geológicos

CF_4 – Perfluorcarbonos

CH_4 – Metano

CO_2 - Dióxido de Carbono

C_{OL} - Custo de mão de obra (C_{OL})

CP - Carbonato de Propileno

C_{RM} - Custo de matérias primas (C_{RM})

C_{UT} - Custo de utilidades (C_{UT})

C_{WT} – Custo de tratamento de efluentes (C_{WT})

DEA – Dietanolaminas

E&P – Exploração e Produção

EOR – *Enhanced Oil Recovery* ou Recuperação Avançada de Petróleo

EPA - *Environmental Protection Agency* ou Agência de Proteção Ambiental

EPE - Empresa de Pesquisa Energética

GEE – Gases de Efeito Estufa

GN – Gás Natural

GWP – *Global Warming Potential*

HFC-125 – Hidrofluorocarbonos

HFC-134a – Hidrofluorocarbonos

HFC-143a – Hidrofluorocarbonos

HFC-152a – Hidrofluorocarbonos

HFC-23 – Hidrofluorocarbonos

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* ou Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

MDEA – Metildietanolamina

MEA – Monoetanolamina

MMnm³/dia – Milhões de normal metros cúbicos por dia

N_2O – Óxido nitroso

OPEX – Custo operacional

PM – Permeação por membranas

SF_6 – Hexafluoreto de enxofre

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO..... 1
1.1. Relevância..... 2
1.2. Objetivos..... 3
1.2.1. Objetivo Específico..... 3
1.3. Estrutura da Dissertação..... 5
CAPÍTULO 2 – CONTEXTUALIZAÇÃO..... 6
2.1. Pré-sal..... 6
2.2. Gás Natural..... 8
2.1.1. Especificações do Gás Natural..... 11
2.3. Principais Operações no Condicionamento de Gás Natural..... 13
2. 4. Tecnologias de Remoção de CO_2..... 18
2.4.1. Absorção Química..... 24
2.4.2. Permeação em Membranas..... 28
2.4.3. Absorção Física..... 32
2.4.4. Adsorção..... 35
2.4.5. Destilação Criogênica..... 35
2.4.6. Processos Híbridos..... 36
2.5. Avaliação Econômica..... 39
2.5.1. CAPEX (*CAPITAL EXPENDITURE)* 39
2.5.2. OPEX (*OPERATIONAL EXPENDITURE)* 40
2.6. Avaliação Ambiental..... 42
2.6.1. Algoritmo WAR..... 42
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA..... 45
3.2. Pacotes termodinâmicos utilizados..... 46
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS..... 62
4.1. Análise energética..... 62
4.2. Análise Ambiental..... 67
CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO ECONÔMICA..... 78
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 85
APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS..... 93

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

As matrizes energéticas da economia brasileira e mundial evidenciam a dependência de combustíveis de origem fóssil. Paralelamente, há recentes descobertas de reservas de petróleo e gás que, pelos desafios de exploração associados, tendem a promover um aquecimento no setor de Exploração & Produção (E&P) de óleo e gás. No cenário atual do Brasil, destacam-se os campos do Pré-Sal cujo gás natural (GN) associado ao óleo é rico em dióxido de carbono em níveis muito acima da média das reservas mundiais. Neste contexto, os campos do Pré-Sal requerem o processamento do GN associado, estando excluída alternativa ambientalmente inadequada como a mera queima deste gás em *flares*, recurso este empregado em outros cenários de E&P.

A especificação do gás natural pela resolução ANP Nº16 de 17/06/2008 exige que o mesmo contenha no máximo 3% molar de CO_2 e 10 a 15ppm de H_2S para que esteja em condições de exportação (ANP, 2010). Assim, torna-se necessário, no processamento de gás natural, a sua separação.

A tecnologia mais madura para captura de CO_2 de correntes de processo é a absorção por misturas aquosas de etanolaminas, sendo, portanto, uma tecnologia de *benchmark* em avaliações de desempenho comparativo. Destaca-se, entre as etanolaminas o uso de MEA.

No contexto de processamento primário *offshore*, a permeação por membranas tem se apresentado como uma alternativa de grande potencial por apresentar menor *footprint* quando comparada com a tecnologia de absorção química (DORTMUND e DOSHI, 1999). Destaca-se também com potencial de aplicação *offshore* a absorção física por não demandar energia térmica na regeneração do solvente, que se dá com expansão seguida de separação em vaso de *flash*.

As alternativas apresentam-se com vantagens e desvantagens, podendo ser configuradas isoladamente ou processos híbridos, combinando alternativas buscando melhor desempenho global. Neste contexto, este trabalho contempla tecnologias para a remoção do dióxido de carbono de correntes de gás natural, com uma análise técnico-econômica, avaliando o impacto de configurações de processo. A abordagem é baseada em *software* de simulação de processos para cálculo dos

respectivos balanços de massa e energia, permitindo determinar índices de desempenho técnicos e econômicos.

1.1. Relevância

O gás natural é uma fonte energética considerada de baixo risco, tanto técnico quanto financeiro e sua utilização emite menores quantidades de carbono em relação aos outros combustíveis fósseis. Em 2010, o gás natural supriu em 23.81% a demanda energética mundial. Mais de 85% das reservas brasileiras provadas de gás natural encontraram-se sob o mar, proporcionando inúmeros desafios na exploração e transferência do gás. (BP Statical Review of World Energy, 2011).

O estado do Rio de Janeiro possui em torno de 60% das reservas provadas de gás natural (produção *offshore*), seguido pelo estado de Amazonas, com aproximadamente 11%. A produção, como esperada, também está concentrada nos estados do Rio de Janeiro e Amazonas, sendo a parcela mais significativa oriunda de gás associado. Pelos dados estatísticos para o referido ano, observou-se também que a parcela de gás reinjetado (4,0 bilhões de m^3) foi de aproximadamente 17% da produção brasileira total de gás natural (24,1 bilhões de m^3), enquanto cerca de 7% foi perdida ou queimada (1,8 bilhões de m^3). Esta situação evidencia a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de aproveitamento, armazenamento e transferência de gás natural em ambientes *offshore* ou remotos, de modo a não se limitar a produção de óleo pela presença do gás associado, já que, por questões ambientais, a queima de gás é limitada pela ANP por meio do Decreto n° 2.705/1998.

O baixo nível de maturidade tecnológica no aproveitamento de gás natural é evidenciado pela importação de cerca de 12,6 bilhões de m^3 de gás para fechar o balanço de gás natural no Brasil (BP Statical Review of World Energy, 2011).

No que tange à matriz energética nacional, espera-se que nos próximos anos o gás natural represente 12% da energia primária do país. Sua utilização mais frequente é no despacho de usinas termelétricas, como combustíveis em fornos e caldeiras. Além disto, encontra-se presente em aplicações industriais diversas, como em indústrias químicas, de papel e celulose, alimentícias, automotivas, siderúrgicas,

têxteis, de cimento e cerâmica, atividades de mineração, além da sua utilização no ambiente domiciliar e como matéria prima direta (e.g., indústria de fertilizantes e produção de metanol). Estes 12% representam um grande desafio de separação do CO_2 para utilização na Recuperação Avançada do Óleo (*Enhanced Oil Recovery* - EOR).

Devido à elevada relação gás-óleo (RGO) nos campos do pré-sal (FORMIGLI, 2007), a produção brasileira de gás natural deverá aumentar nos próximos anos, com expansão estimado do volume de gás natural, na ordem de 13 milhões m³/dia (Petrobras, 2013). Segundo FORMIGLI (2007), o gás natural do pré-sal possui teor de CO_2 entre 8 e 12%. Estudo de GAFFNEY *et. al.*, (2010) menciona teores de até 78% (campo de Júpiter). Portanto, a produção de petróleo e gás nestes campos tem na remoção de CO_2 uma etapa de grande impacto econômico. Adicionalmente, considerando-se que a emissão do CO_2 capturado não é uma alternativa sustentável (gás de efeito estufa), a sua destinação tem na tecnologia EOR (*Enhanced Oil Recovery*) a sua opção mais madura, sendo adotada neste cenário de alto teor de gás ácido.

É relevante que a tecnologia EOR conjuga a necessidade de destinação do CO_2 (emissão não é uma alternativa cogitada) ao aumento da produção de óleo (~2-3 barris por tonelada de CO_2 injetado).

1.2. Objetivos

O objetivo geral do trabalho é de realizar uma análise comparativa de tecnologias de separação de CO_2 do gás natural, em bases técnica e econômica.

1.2.1. Objetivo Específico

Como objetivos específicos, têm-se:

- **Síntese de processos de separação de CO_2:** definição de fluxogramas de processos de remoção CO_2 do gás natural, a saber:

- **Absorção Química:** contemplando 3 (três) alternativas de solventes: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA) e Metildietanolamina (MDEA);
- **Absorção Física com Carbonato de Propileno (CP)**;
- **Permeação por Membranas (PM);**
- **Híbrido 1:** Absorção química com MEA seguida de PM;
- **Híbrido 2:** Absorção física com CP seguida de PM.

- **Simulação de processos de separação de CO_2**: calcular balanços de massa e energia das alternativas de processo selecionadas, empregando o simulador ASPEN HYSYS (ASPENTECH Inc.). As simulações envolvendo operações de permeação por membranas utilizam módulo desenvolvido pelo Laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ. Os resultados de simulação suportam a avaliação técnica das alternativas selecionadas.

- **Dimensionamento de equipamentos de processo:** empregar os resultados de simulação para dimensionamento dos principais equipamentos em cada alternativa de processo de separação de CO_2 selecionados, base para estimar os respectivos desempenhos econômicos.

- **Avaliação econômica de separação de CO_2**: utilizar os resultados de simulação e de dimensionamento para estimar CAPEX e OPEX das alternativas de processo, com uso do *software* CAPCOST®.

- **Análise de desempenho ambiental**: utilizar os balanços de massa e energia para análise de potencial de impacto ambiental das alternativas selecionadas, empregando o *software* WAR (*Waste Reduction Algortihm,* desenvolvido pela *EPA, Environmental Protection Agency*).

1.3. Estrutura da Dissertação

O texto está organizado em capítulos. O Capítulo 1 introduz o tema e apresenta relevância e objetivos do estudo. No Capítulo 2, uma revisão bibliográfica é reportada, contextualizando o tema, tecnologias de separação de CO_2, e ferramentas metodológicas. As premissas de projeto e os fluxogramas de processo das tecnologias avaliadas são mostradas no Capítulo 3. O Capítulo 4 mostra os resultados de Simulação e o Capítulo 5, as conclusões e as sugestões de trabalhos futuros são apresentadas. A lista de referências bibliográficas consultadas figura do Capítulo 6. A Análise Econômica e o desempenho econômico das alternativas consideradas é objeto do Apêndice A.

CAPÍTULO 2 – CONTEXTUALIZAÇÃO

Este capítulo contempla um levantamento do estado da arte, contextualizando os objetivos da pesquisa no cenário de processamento de gás natural.

2.1. Pré-sal

No Brasil, a zona da camada Pré-sal consiste em uma faixa que se estende ao longo de 800 quilômetros entre os Estados do Espírito Santo e Santa Catarina, abaixo do leito do mar, e contempla três bacias sedimentares: Espírito Santo, Campos e Santos. Estima-se que a camada do pré-sal contenha o equivalente a cerca de 1,6 trilhão de metros cúbicos de gás e óleo.

Vários campos e poços de petróleo e gás natural já foram descobertos na camada pré-sal como pode ser observado na Figura 1, nas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo.

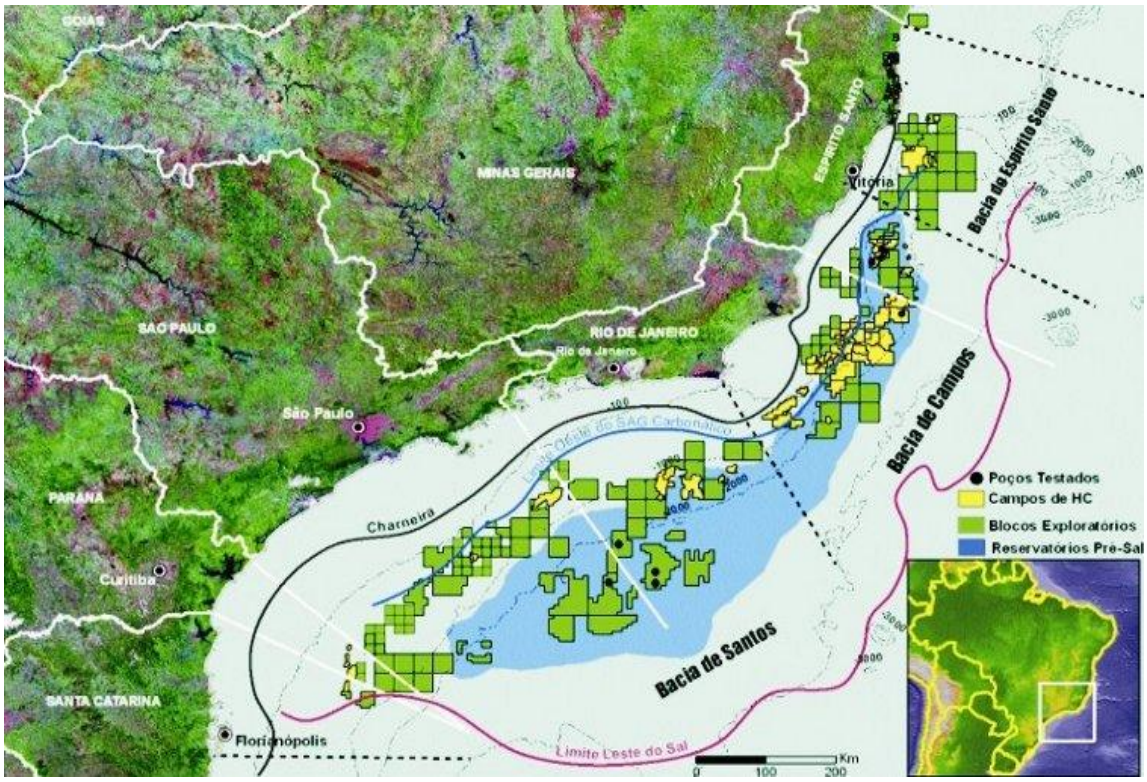

Figura 1. Área do pré-sal e limites territoriais dos estados, contemplando suas respectivas bacias. FONTE: IBP e Secretária da Indústria, Comércio e Assuntos do Mercosul. Disponível em: http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=174. Acesso em 20/09/2014.

A Figura 1 também apresenta a localização dos poços testados, campos de petróleo e gás (HC) e blocos exploratórios. Entre os principais campos exploratórios que dispõem de óleo leve descobertos, apresentam-se os reservatórios Tupi, Guará, Bem-te-vi, Carioca, Júpiter e Iara. Os campos de Libra, de Franco e o de Lula, possuem volumes superiores a 8 bilhões de barris de óleo recuperáveis, eliminando possíveis concorrentes em referência ao tamanho, entre as descobertas mundiais recentes. No campo de Libra, devem ser produzidos entre 8 e 12 bilhões de barris de petróleo nos próximos 35 anos. Trata-se de óleo de excelente qualidade, com 27º API e baixo teor de enxofre. (Ministério de Minas e Energia, 2013)

Os reservatórios de óleo e gás do Pré-sal na bacia de Santos são altamente carbonatados, sobrepostos por uma camada de sal extensa que em algumas áreas alcançam 2 km de espessura. Estes campos estão localizados a cerca de 290 km da costa do Rio de Janeiro, no Sudeste do Brasil e são entre 5 e 7 quilômetros abaixo do nível do mar com uma profundidade de água que pode ser superior a 2 km. (FORMIGLI *et al.*, 2009)

Para o cenário de perfuração de poços, inúmeros desafios tecnológicos podem ser encontrados, como (BEZERRA, 2005):

- Desvio do poço na zona do sal;
- Fraturamento hidráulico em poços horizontais;
- Emprego de materiais resistentes a CO_2;
- Viabilidade técnica de mecanismos de recuperação secundária;
- Construção de poços de grande extensão.
- Qualificação de *risers* para lâminas de água de 2.200 m, considerando a presença de CO_2 e altas pressões;
- Emprego de *risers towers* e *risers* de aço em catenária tipo *lazy wave*;
- Qualificação de linhas com isolamento térmico para lâminas de água de 2.200 m;
- Linhas de alta pressão para injeção de gás.

Ressaltam-se, ainda, os desafios para garantir o escoamento da produção:

- Prevenção da formação de hidratos;

- Controle da deposição de parafinas;
- Controle de incrustações (*scaling*);
- Obtenção de adequadas temperaturas ao longo das linhas.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), foram produzidos 412 mil barris diários de petróleo nos 34 poços que extraem o mineral da camada pré-sal, uma alta de 4,2% em relação a março de 2013. A partir do pré-sal, tornou-se possível produzir 14,6 milhões de metros cúbicos de gás natural. No total, incluindo-se também o petróleo extraído da camada pós-sal, foram produzidos 2,15 milhões de barris por dia no Brasil, um aumento de 1,3% na comparação com março de 2013. A alta pode ser explicada pelo retorno à produção da Plataforma P-20, no campo de Marlim, e o início da produção da P-58, no Parque das Baleias. A produção nacional total de gás (somando pré e pós-sal) chegou a 82,9 milhões de metros cúbicos, uma queda de 0,7% em relação a maio de 2014. (JORNAL DO BRASIL, 2014).

2.2. Gás Natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves de origem fóssil. Normalmente, é encontrada em rochas porosas no subsolo e próximo da camada de óleo, podendo estar ou não associado ao petróleo.

A formação do gás natural é oriunda da decomposição de matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades, em bacias sedimentares (na terra ou no mar), por intermédio de eventos geológicos pré-históricos associados ao processo de acomodação da crosta terrestre, que leva cerca de 1 milhão de anos para ocorrer. Em sua composição, é apresentada uma combinação de gases inorgânicos: N_2 e CO_2 em uma proporção de 15% (podendo sofrer variações de campo para campo), hidrocarbonetos saturados, predominando o metano (participação entre 70 a 80% v/v). Além disso, dispõem de compostos em menores quantidades, a saber: etano, propano e butano, dentre outros (totalizando teor próximo a 16%). Em paralelo, algumas reservas podem conter grandes quantidades de compostos sulfurados, como o H_2S. O gás natural é considerado rico quando a soma das porcentagens de

todos os componentes mais pesados que o propano é maior que 7%. (SANT'ANNA, 2005)

A classificação do gás natural é baseada de acordo com a sua ocorrência na natureza, a saber: associado e não associado. Quando no reservatório, classificando-o como associado, o gás encontra-se envolvido no óleo, podendo também apresentar-se como uma capa de gás. Desse modo, a produção de gás exibe uma relação equivalente à produção de óleo. Na ausência de condições econômicas ou técnicas disponíveis para a sua comercialização, o gás natural pode ser reinjetado no reservatório ou mesmo queimado, almejando inibir o acúmulo de gases combustíveis próximo aos poços de petróleo. Em contrapartida, o gás natural não associado é definido como aquele que, em seu reservatório, está isento ou associado a pequenas porções de óleo. Na Figura 2, é ilustrado o sistema de obtenção de gás natural no reservatório. Estatisticamente, as maiores ocorrências de gás encontram-se na forma de não associado. Entretanto, mediante as inúmeras explorações, constata-se que as reservas de gás natural no cenário brasileiro encontram-se associadas ao petróleo (BAHIAGAS, 2005).

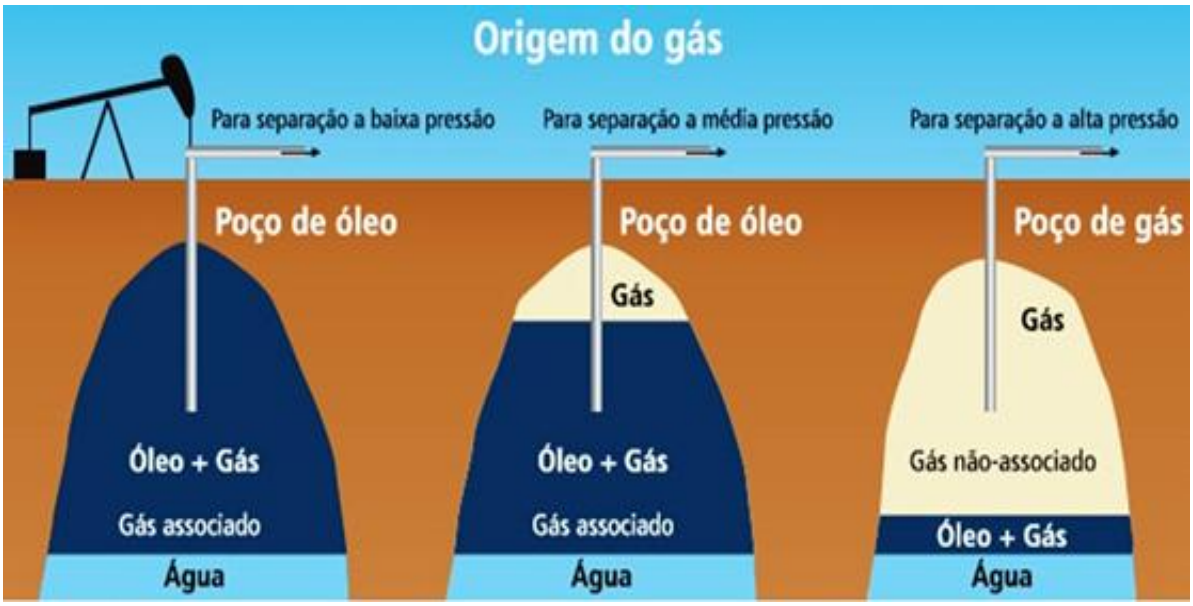

Figura 2. Demonstração do sistema para gás associado e não associado no cenário de extração do gás natural. Fonte: Bahiagás. Disponível em: http://www.bahiagas.com.br/download/livro_gas_natural.pdf. Acesso em: 13/08/2014

Atualmente, são produzidos cerca de $77x10^6$ m^3/dia de gás natural no Brasil, apresentando um aumento de 9,1% quando comparado ao ano de 2012. (EPE, 2014)

Observa-se na Figura 5 o aumento de reservas em petróleo e gás natural no mundo, localizadas aproximadamente 90% em bacias marítimas e 10% em bacias terrestres.

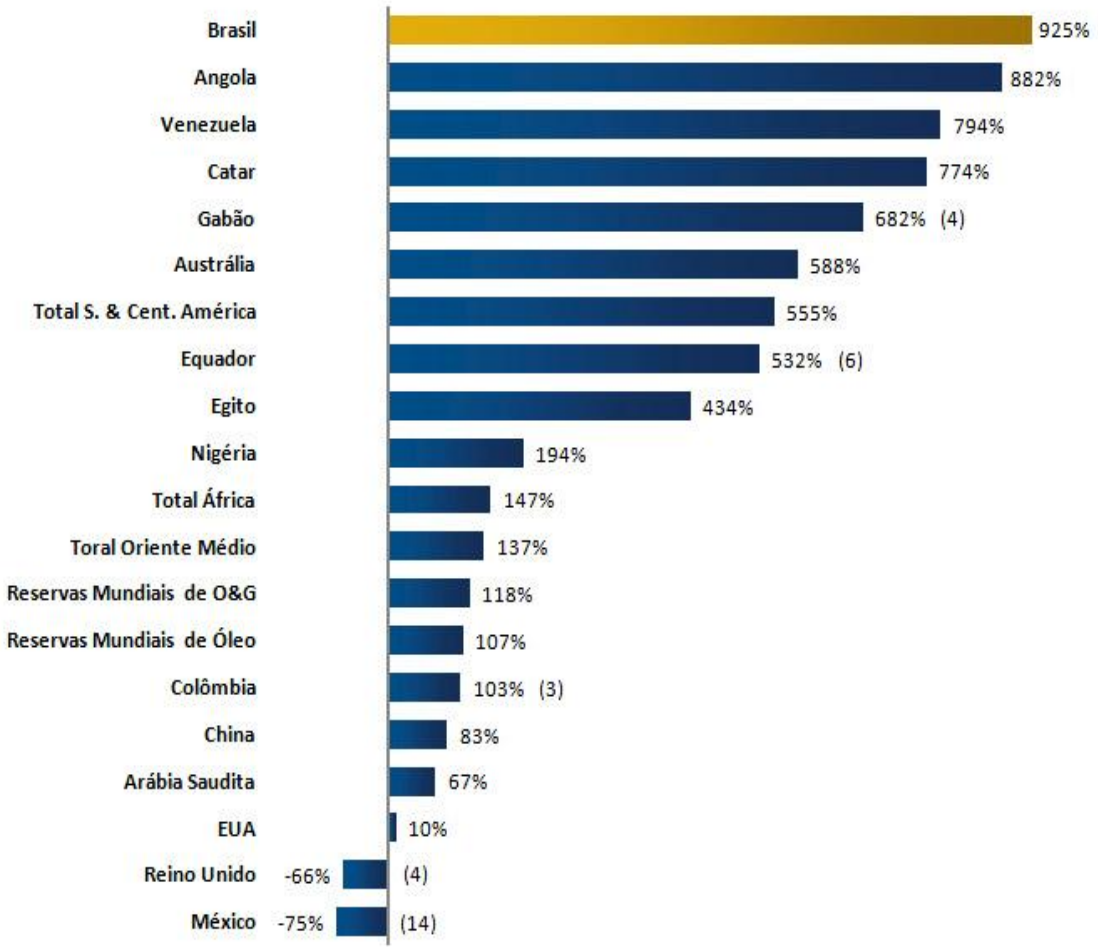

Figura 3. Representação do aumento das Reservas de Petróleo e Gás Natural entre 1980 e 2009 (Bilhões de boe). Fonte: BP Statistical Review 2011.

A indústria de gás natural no Brasil sofreu mudanças significativas na última década. Durante esse período, o gás foi o componente da matriz de energia não renovável que mais cresceu no país, em função do aumento da produção local e de importações da Bolívia, e atualmente responde por cerca de 12,8% da demanda, de acordo com o Balanço Energético Nacional da Empresa de Pesquisa Energética – EPE. (EPE, 2008).

A capacidade brasileira de produção de gás parece estar preparada para sustentar um rápido crescimento na próxima década, o que pode potencialmente alterar o balanço de oferta e demanda de gás no país. Espera-se que o crescimento seja movido principalmente por um aumento na produção *offshore* de gás natural na Bacia de Santos. No longo prazo, quantidades substanciais de gás associado às vastas reservas do pré-sal brasileiro deverão começar a ser produzidas. (EPE, 2008).

2.1.1. Especificações do Gás Natural

A composição do gás natural varia muito de acordo com o reservatório. As especificações de produto para venda de gás são geralmente em termos de composição e desempenho. Esses critérios incluem o número Wobbe (medida do conteúdo energético de um gás, medido com base em seu poder calorífico por unidade de volume em condições padrões de temperatura e pressão, utilizada como indicador da interoperabilidade de equipamentos, em geral queimadores, face à mudança do gás combustível que os alimente) sob orientação da norma ABNT NBR 15123, poder calorífico, o total de inertes, água, oxigênio e enxofre. Os dois primeiros critérios estão relacionados a características de combustão. Os últimos três visam garantir proteção contra entupimento e corrosão gasoduto.

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos, que contém principalmente metano, etano, propano e, em menores quantidades, hidrocarbonetos superiores, podendo ainda apresentar componentes inertes do ponto de vista da aplicação, tais como N_2 e CO_2, bem como traços de outros constituintes. Quando a concentração de H_2S se apresentar muito acima dos níveis permitidos, outros compostos sulforosos podem se fazer presentes. Estes componentes incluem CS_2 (sulfeto de carbono), mercaptanos (RSH), e sulfetos (R-S-R'), dispondo de enxofre adicional. Se apresentar grande quantidade de CO_2, o gás poderá conter pequenos teores de sulfeto de carbonila (COS). Embora isso possa ocorrer naturalmente, COS pode ser formado durante a regeneração por uso de peneira molecular na desidratação. (VEROBA *et al.,* 2003)

O ponto de orvalho de hidrocarbonetos é uma especificação de venda do produto, pois é um indicador da presença de hidrocarbonetos pesados. Quando

presentes, estes componentes do gás natural condensariam durante o transporte em dutos (a alta pressão), o que pode causar problemas de medição. (VEROBA *et al.,* 2003)

Quanto ao poder calorífico, utiliza-se o valor bruto na transferência de calor. O poder calorífico para transferência de calor são determinadas por medição direta, em que a calorimetria é usada, ou pelo cálculo do valor com base na análise de gases. O método é definido no contrato de venda. As fórmulas para o cálculo dos valores de aquecimento bruta de gás ideal, em uma base volumétrica são (Gas Association Processing, 1996).

A Tabela 1 apresenta as especificações que o gás natural necessita atender para obter permissão para comercialização no Brasil.

Tabela 1. Tabela de especificação para o Gás Natural. Fonte: ANP, 2008.

Característica	**Unidade**	**Limite (2) (3)**			**Método**		
		Norte	**Nordeste**	**Centro-Oeste, Sudeste e Sul**	**NBR**	**ASTM D**	**ISO**
Poder calorífico superior	kJ/ m³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
	kWh/m³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94				
Índice de Wobbe	kJ/m³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500		15213	--	6976
Número de metano, mín.		--	65		--	--	15403
Metano, min.	% mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes ($N2+CO_2$), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO_2, máx.	% mol.		3,0		14903	1945	6974
Enxofre Total, máx.	mg/m^3		70		--	5504	6326-3

							6326-5
							19739
Gás Sulfídrico (H2S), máx.	mg/m^3	10	13	10	--	5504 6228	6326-3

Tabela 1. Tabela de especificação para o Gás Natural. Fonte: ANP, 2008.

Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	ºC	-39	-39	-45	--	5454	6327 10101-2 10101-3 11541
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	ºC	15	15	0	--	--	6570
Mercúrio, máx.	µg/m³	--			--	--	6978-1 6978-2

2.3. Principais Operações no Condicionamento de Gás Natural

O gás condicionado pode ser destinado como: (i) gás combustível para geração de energia elétrica; (ii) *gas-lift*, para auxiliar a elevação dos fluidos do reservatório; (iii) reinjeção, ditada por limitações no sistema de transferência ou como método para aumento da recuperação de petróleo; e (iv) exportação (gasodutos) para UPGNs (Badega, 2102). Segundo Vaz *et al.* (2008), a especificação do gás natural para transferência de plataforma *offshore* até uma UPGN depende dos requisitos técnicos para transferência, com garantia de escoamento eficiente.

Nesta seção, descrevem-se as principais operações aplicadas no condicionamento do gás natural, aquele realizado *offshore* para posterior envio às Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs). Não se trata, portanto, de uma revisão da literatura abrangendo todas as possíveis alternativas atualmente empregadas ou inovações tecnológicas em diferentes níveis de maturidade (e.g., separadores supersônicos).

O foco está em operações com maturidade tecnológica e pertencentes ao cenário *offshore* do pré-sal: (1) desidratação, (2) separação de LGN, e (c) remoção de CO_2.

2.3.1. Desidratação

A desidratação visa ao controle da concentração de água no gás natural para evitar a formação de hidratos e a presença de água livre que, em contato com os gases ácidos, ocasionam corrosão de equipamentos, redução da área de escoamento em dutos e aumento da perda de carga, com redução da vazão de gás transportado (MACHADO, 2012). A especificação de ponto de orvalho de água (WCDP, *Water Dew Point*) é imposta para prevenir os problemas decorrentes da presença de água no gásMachado (2012) resume os processos comumente empregados para desidratação do gás natural: absorção com solventes líquidos a base de glicóis e adsorção em leito sólido:

> Absorção com solvente: é a mais utilizada, e é análoga ao processo de remoção de gases ácidos por absorção química com aminas - utiliza coluna para absorção e outra para recuperação de solvente. O agente desidratante deve apresentar alta solubilidade em água, baixa volatilidade, baixa viscosidade, alta estabilidade química e grande capacidade higroscópica (VAZ *et al.*, 2008, *apud* MACHADO, 2012). O trietilenoglicol (TEG) é o mais recomendado para unidades de condicionamento de gás natural. Machado (2012) observa que a presença de quantidades significativas de hidrocarbonetos aromáticos (muito solúveis em TEG) resulta em emissões atmosféricas de BTX pelo topo da regeneradora de TEG.
>
> Adsorção em leito sólido: as moléculas de água aglomeram-se e condensam na superfície do sólido adsorventes, seguido de condensação capilar, fazendo que mais adsorbato seja aderido ao adsorvente até que seja alcançado o equilíbrio de pressões parciais na corrente a ser tratada e dentro dos poros. O processo de adsorção pode atingir teores de água inferiores a 1 ppmv na corrente de gás seco. Os adsorventes mais utilizados no tratamento do gás

natural são sílica gel (SiO_2), alumina ativada (Al_2O_3) e peneira molecular (zeólitas).

Smith (2004) sugere que as membranas usadas para a desidratação de gás natural são economicamente viáveis apenas quando a desidratação é combinada com a remoção de gás ácido. Com base em unidades comerciais instaladas e diversos estudos (por exemplo, BINCI *et al.* 2005; BIKIN *et al.*, 2003), é demonstrado que as membranas são economicamente atraente para a desidratação de gás para vazões inferiores a 10 MMscfd (0,3 $MMSm^3/d$). Binci *et al.* (2005) afirmam que as unidades de membrana são competitivas à desidratação com TEG em plataformas *offshore* em vazões abaixo 56 MMscfd (1,6 $MMSm^3/d$).

2.3.2. Recuperação de Líquidos de Gás Natural (LGN)

Os principais processos para recuperação de LGN são (VAZ *et al.*, 2008):

- Joule Thomson,
- Criogênico, e
- Turbo Expansor.

Uma breve descrição desses três processos é apresentada a seguir (Barbosa, M. C., 2010).

Processo Joule-Thomson: não permite alcançar a especificação para comercialização do gás natural, constituindo-se em um processo de ajuste do ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDP, *hydrocarbon dew point*). M. C. Barbosa (2010) aplica o processo no contexto de recuperação de LGN, não tendo como objetivo a especificação da corrente de gás resultante. O processo baseia-se no efeito Joule-Thomson, ou efeito Joule-Kelvin, onde, a entalpia constante, a expansão de um gás resulta na redução de sua temperatura. O processo é composto por quatro etapas - compressão inicial (opcional), resfriamento, expansão e separação. A expansão é realizada em válvula isentálpica de controle de pressão. A corrente

gás resultante (com T e P inferiores) apresenta menor concentração de hidrocarbonetos pesados enquanto a corrente líquida é denominada LGN. A fração de abertura da válvula é comandada por controle de temperatura da corrente expandida e não por sua temperatura, não se constituindo portanto, em garantia de alcance de metas de HCDP. O gás resultante é mais concentrado em CO_2, e a fração líquida rica em componentes pesados (LGN) é unidade para planta de separação e estabilização da fase.

Processo Turbo Expansor: trata-se de processo semelhante ao Joule Thomson, substituindo-se a válvula de controle de pressão por turbina, gerando energia para o processo (e.g., compressão). As temperaturas alcançadas são mais baixas do que aquelas obtidas no processo Joule-Thomson (devido ao trabalho realizado na turbina), resultando em condensação mais intensa dos hidrocarbonetos pesados. Para atingir temperaturas mais baixas (e, consequentemente, reduzir o HCDP do gás produzido) o processo pode incorporar ciclo de refrigeração a propano (CRP) e trocadores de integração energética. Segundo M. C. Barbosa (2010), a adição de CRP a jusante à turbina torna esse processo um dos mais eficientes no processamento de gás mas, devido à majoração do CAPEX resultante da adição de turbo-expansor, sua utilização é mais econômica para elevadas vazões de gás alimentado. O gás resultante segue o mesmo destino apontado para o processo Joule-Thomson.

Processo Criogênico: Utiliza CRP e, portanto, CAPEX majorado frente ao processo Joule-Thomson, sendo capaz de produzir gás natural com a especificação de venda. O CRP utiliza compressores de propano para liquefação das frações mais pesadas do gás. Não apresenta etapas de compressão e expansão do gás de processo pois baseia-se exclusivamente na redução de temperatura por troca térmica com propano refrigerado no CRP, atingindo temperaturas criogênicas. Consequentemente, o processo não utiliza altas pressões, o que reduz o CAPEX frente ao do processo Turbo-Expansor. M. C. Barbosa (2010) destaca que, devido às temperaturas criogênicas atingidas no processo, torna-se necessária etapa a montante de desidratação (evitar formação de gelo) e adição de MEG (evitar formação de hidratos). O fluxograma do processo é composto basicamente por trocador de calor para resfriamento, CRP, vaso para separação do MEG e um vaso separador de fases (LGN e gás natural tratado).

2.3.3. Remoção de CO_2

Os itens que orientam a seleção de processo de remoção de CO_2 de gás natural são apresentados em Engineering Data Book (2004b), e resumidos a seguir.

• O tipo e a concentração de impurezas e composição de hidrocarbonetos do gás ácido (e.g., COS, CS_2 e mercaptanos). Solventes físicos tendem a dissolver os hidrocarbonetos pesados. Portanto, a presença destes componentes pesados em quantidades significativas favorece a escolha de absorção por solventes químicos;

• A pressão e a temperatura em que o gás ácido está submetido é um fator determinante. As altas pressões parciais (50 psi [3.4 bar] ou maiores) do gás ácido presente na corrente favorecem o emprego de solventes físicos, enquanto baixas pressões favorecem o emprego de aminas;

• A especificação do gás tratado (especificações de baixas concentrações para saída do gás favorecem o uso de aminas);

• O volume de gás para processamento;

• A especificação para gás residual, gás ácido e produtos líquidos;

• A seletividade requerida para a remoção de gás ácido;

• O custo de capital, o custo de operação, e custo dos *royalties* para o processo;

• As restrições ambientais, incluindo regulação da poluição atmosférica e descarte dos produtos considerados quimicamente perigosos.

Se o adoçamento do gás estiver em condições *offshore*, alguns fatores adicionais devem ser considerados, como o tamanho (área ocupada) e o peso das plantas. Considerando-se que o CO_2 é removido em ambiente *offshore*, a remoção

do H_2S é raramente feita, embora possua exigência para tal, por causa do manuseio da corrente rica em gás ácido ou presença de enxofre.

A alta concentração de CO_2 no gás natural do pré-sal justifica a discussão mais detalhada desta operação de condicionamento, no item 2.4.

2. 4. Tecnologias de Remoção de CO_2

Os gases ácidos são removidos do gás natural por processos físicos ou químicos (SPEIGHT, 2007). Segundo Speight (2007), a escolha dentre os inúmeros processos é principalmente determinada pela pressão parcial dos gases ácidos a serem removidos, remetendo à qualidade do gás a ser tratado. O nível de contaminantes residuais no gás tratado também influencia na escolha da técnica, sendo muitas vezes utilizados processos híbridos, onde mais de uma técnica é utilizada de modo a se conseguir o objetivo de processo.

A remoção de CO_2 é a operação mais crítica no condicionamento do gás natural do pré-sal, com alta fração de CO_2/CH_4 (MEDEIROS *et al.,* 2013). Além disso, a remoção de gases ácidos é também um passo crítico na indústria de produtos químicos básicos, tais como H_2, gás de síntese, o óxido de etileno, NH_3, e ureia. (KUNDU *et al., 2005)*, o que é responsável pelo grau de maturidade tecnológica de processos como: (i) absorção (química, principalmente, e física); (ii) adsorção em sólidos; (iii) separação criogênica; (iv) permeação em membranas; e (v) conversão química. Entre elas, a absorção regenerativa é amplamente aplicada em tratamentos de gás de alta capacidade. A subclasse nesta categoria é a absorção com alcanolaminas aquosas, que tem sido usada por mais de 50 anos para a remoção de H_2S/CO_2 em indústrias de petróleo e gás natural. (JAMAL *et al., 2006)* As alcanolaminas são líquidos de baixo custo facilmente produzidos na indústria de óxido de etileno. Isso qualifica a absorção por soluções de alcanolaminas para aplicação em grande escala, como, por exemplo, em

termelétricas queimando carvão convencional (KVAMSDAL *et al., 2008)* na tecnologia de pós-combustão para a captura de CO_2. (MEDEIROS *et al.,* 2013)

O uso de solventes físicos é adequado em correntes com teor elevado de gases ácidos. Apesar de apresentar vantagens econômicas tem o inconveniente de baixa seletividade, absorvendo hidrocarbonetos pesados. O desempenho de solventes químicos tem elevada sensibilidade à pressão parcial do contaminante ácido (CO_2 e H_2S), sendo indicados para processamento de correntes cujos teores de contaminantes, na entrada e na saída do processo são baixos. Normalmente, empregam-se soluções aquosas de etanolaminas, com uso associado ao adoçamento de gases com até 15% em base molar de CO_2. (L. C. BARBOSA, 2010)

O pré-tratamento da carga é um componente crítico de um processo de membrana. O gás de entrada deve estar livre de partículas sólidas e gotas maiores do que 3 microns. A temperatura de entrada do gás deve encontrar-se em torno de 10°C acima do ponto de orvalho da água para evitar a condensação na membrana. (BIKIN *et al.,* 2003)

As unidades funcionam com pressões entre 700 a 1.000 psig (50-70 bar), com gas de alimentação contendo de 500 a 2.000 ppmv de água. É produzido um fluxo de gás de produto de 20 a 100 ppmv de água à 700-990 psig (48-68 bar). A baixa pressão (7 a 60 psig [0,5 a 4 barg]), o volume de gás é de cerca de 3 a 5% do volume de gás de alimentação. Este gás deve ser recomprimido ou utilizado em um sistema de baixa pressão, tal como gás combustível. (BIKIN *et al.,* 2003)

Os critérios de seleção para os processos à base de solventes são discutidos por Tennyson e Schaaf (1997) e as Figuras de 4 a 7 são baseadas em suas recomendações. As instruções das figuras são naturalmente aproximadas e devem ser tratadas como tal. Estes números são apenas para processos à base de solventes. Deste modo, eles excluem outros processos utilizados, como adsorção e membranas.

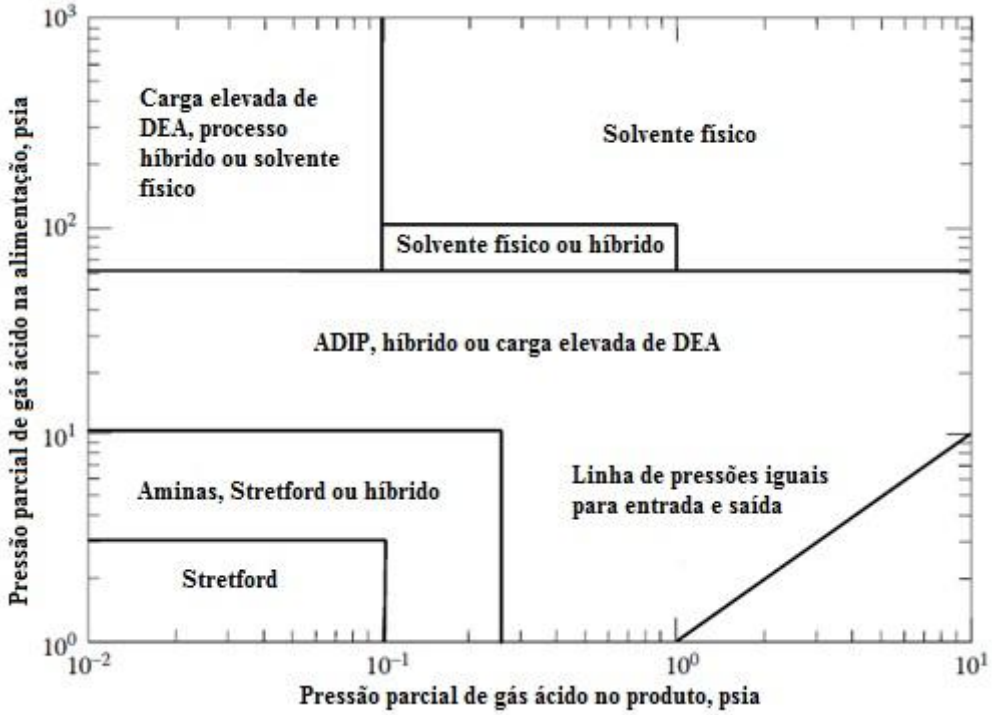

Figura 4. Mapa de seleção de processo para a remoção de CO_2 sem H_2S na composição do gás. (Adaptado de Tennyson e Schaaf, 1977.)

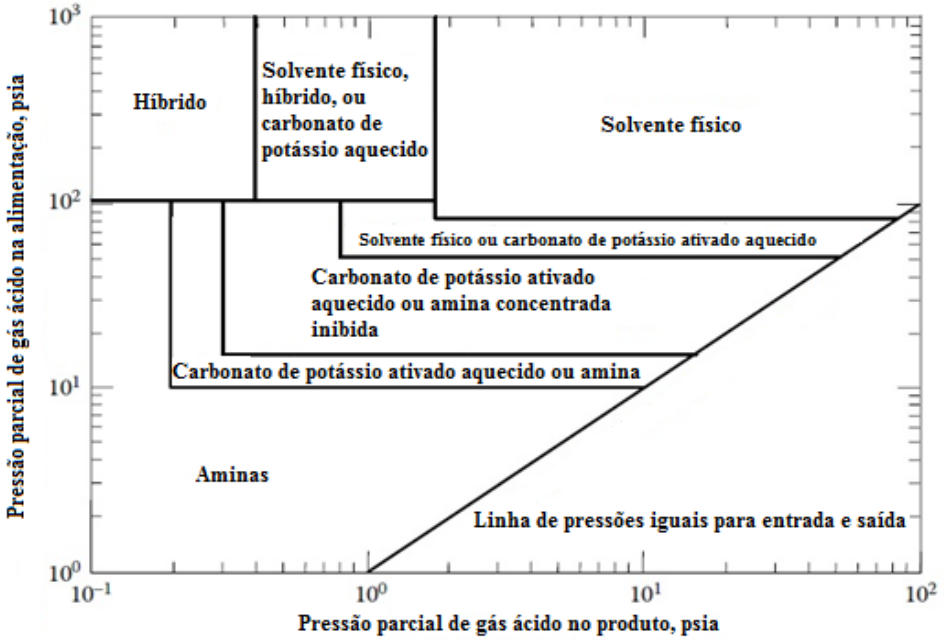

Figura 5. Mapa de seleção de processo para a remoção de H_2S sem CO_2 na composição do gás. (Adaptado de Tennyson e Schaaf, 1977.)

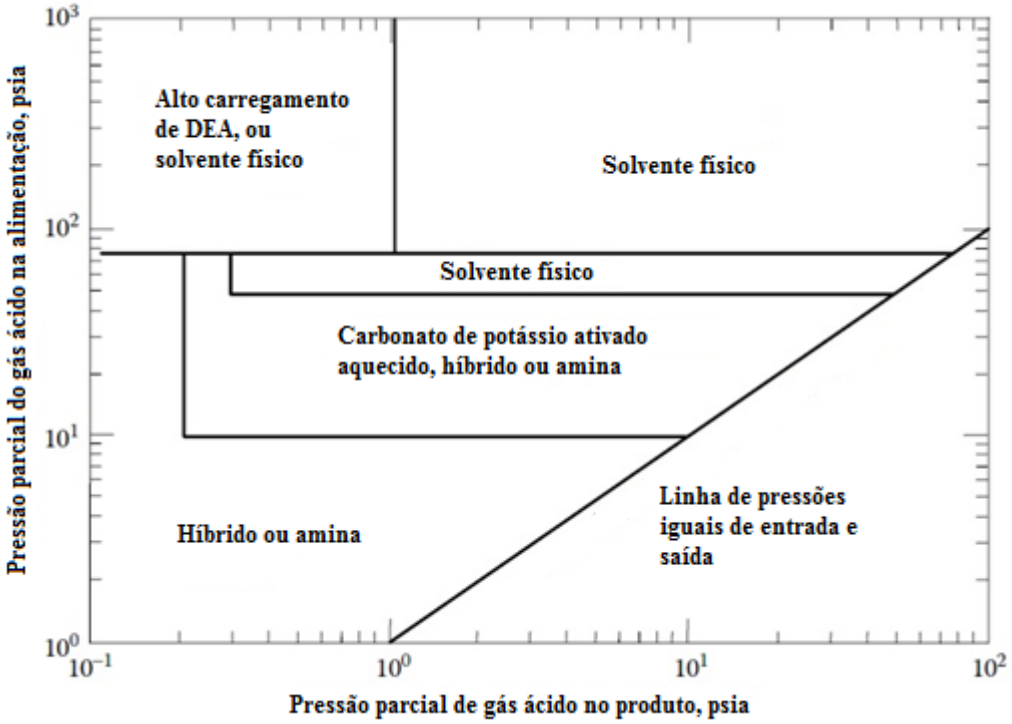

Figura 6. Mapa de seleção de processo para remoção simultânea de H_2S e CO_2 a partir do gás natural. (Adaptado de Tennyson e Schaaf, 1977.)

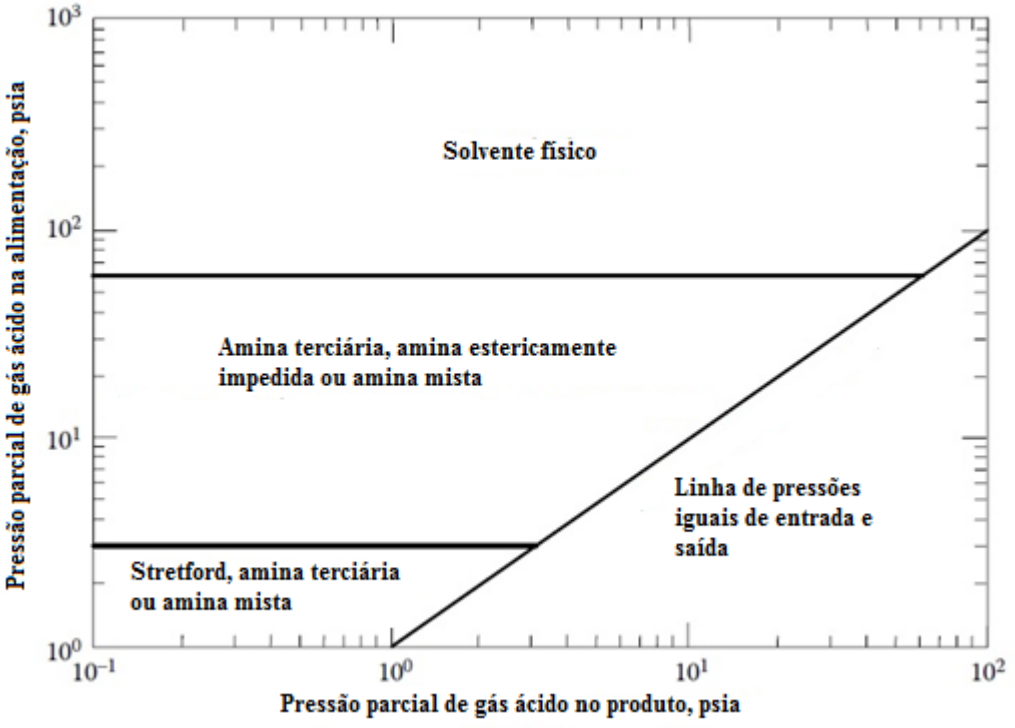

Figura 7. Mapa de seleção de processo para a remoção seletiva de H_2S contendo CO_2 na composição do gás. (Adaptado de Tennyson e Schaaf, 1977.)

A Figura 8 resume os processos mais importantes, classificando-os. Nesta, são destacados com fundo hachureado aqueles com aplicação *offshore.*

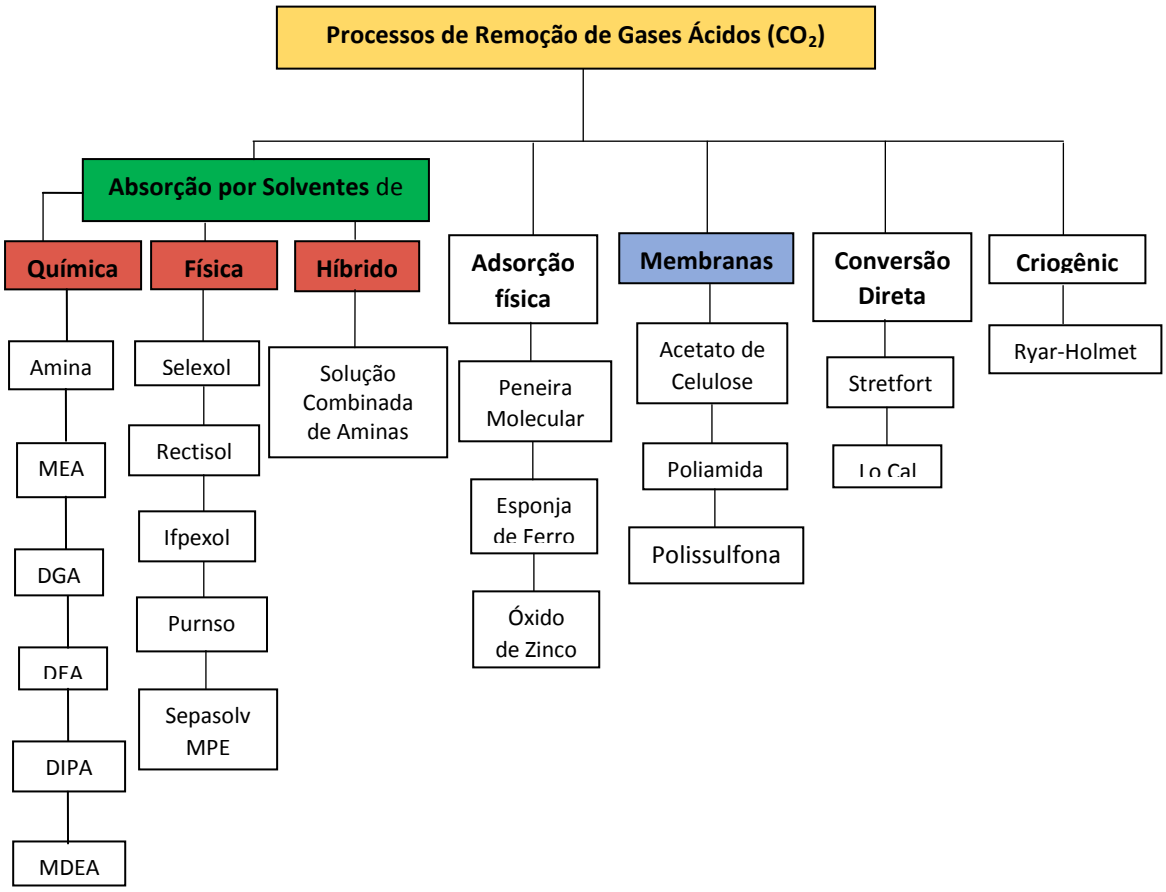

Figura 8. Processos de remoção de CO_2. Adaptado de Kohl and Nielson (1997).

BADEGA (2012) analisa tecnologias de remoção, concluindo que: (a) baixos teores de gases ácidos a remover, processos que não regeneram solventes são recomendados enquanto que, no outro extremo, o custo operacional do solvente não-regenerado e os custos de descarte de efluente inviabilizam tal alternativa; (b) a adsorção física é economicamente recomendável para baixas concentrações de gases ácidos na carga, e geralmente é aplicada para polimento do gás, onde H_2S, mercaptanos e ou outros compostos sulfurados devem ser removidos, não sendo usual seu uso exclusivamente para remoção de CO_2; (c) os solventes físicos não são recomendados para baixas pressões parciais de gases ácidos no gás de entrada, tornando-se atrativos em relação aos solventes químicos para pressões parciais acima de 50 a 150 psi; (d) processos baseados em aminas permitem alcançar especificações restritivas de gases ácidos no gás tratado, e apresentam

uma larga faixa de aplicação; (e) permeação em membranas perdem competitividade para altas razões de remoção, necessárias ao atendimento de especificações restritivas, tornando-se competitiva para baixas razões de remoção; e (f) processos híbridos podem ser atrativos (e.g., membranas seguidas por aminas), sendo recomendado para situações de altas concentrações de gás ácido na carga e baixas concentrações requeridas no gás tratado.

A Figura 9 apresenta um mapa para seleção entre as tecnologias de permeação em membranas e absorção química por aminas de acordo com a vazão de processo e a composição do gás a ser tratado.

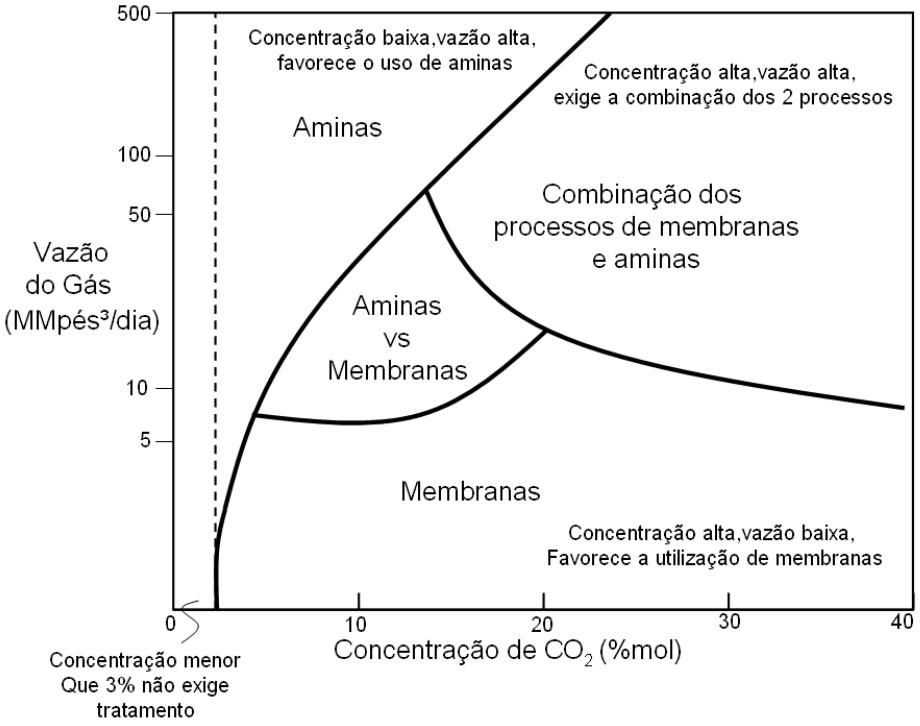

Figura 9. Mapa de seleção para tecnologia de captura de CO_2 a partir do gás natural (vazão de gás *versus* composição de CO_2), indicando a tecnologia mais recomendada para o cenário encontrado. Fonte: BAKER e LOKHANDWALA (2008), *apud* NAKAO (2010).

Em contrapartida, outro processo pode ser comumente empregado, tendo por base o uso de leito sólido, no qual os gases ácidos são adsorvidos ou convertidos por meio de reações químicas, sendo altamente seletivos e ideais para gases com baixo teor de H_2S e mercaptanos. Para a etapa de adoçamento de gás, três leitos geralmente são usados. Enquanto um deles opera como leito adsorvente, outro é

resfriado após regeneração e o terceiro é regenerado. Existem alguns adsorventes comerciais disponíveis, com características distintas. (BARBOSA, 2010)

Os processos de maior aplicação no cenário do pré-sal são detalhados nas seções 2.4.1 e 2.4.2.

2.4.1. Absorção Química

As aminas são compostos formados a partir de amônia (NH_3) por substituição de um ou mais dos átomos de hidrogênio com outro grupo de hidrocarboneto. A substituição de um único átomo de hidrogênio produz uma amina primária, a substituição de dois átomos de hidrogênio produz uma amina secundária, e a substituição de todos os três átomos de hidrogênio produz uma amina terciária. As aminas primárias são as mais reativas, seguidos pelas aminas secundárias e terciárias. Aminas estericamente impedidas são compostos em que o centro reativo (o átomo de nitrogênio) é parcialmente protegido por grupos vizinhos de modo que as moléculas de maiores dimensões não possam aproximar-se facilmente e reagir com o nitrogênio (SMITH, 1996).

As aminas são usadas em soluções aquosas, em concentrações que variam entre 10 a 65% em peso de aminas. As alcanolaminas são comumente empregadas em processos para processamento de gás natural.

O processo de remoção de CO_2 (e H_2S) por aminas é composto por duas etapas. Na primeira, o gás é dissolvido na solução aquosa de aminas. O CO_2 (e H_2S) dissolvido, ácido fraco, reage com a amina, base fraca. Na reação ácido-base forma-se um complexo solúvel, de forma reversível: alta pressão e baixa temperatura deslocam o equilíbrio para formação do complexo, enquanto baixa pressão e alta temperatura dissociam o complexo, liberando CO_2 (e H_2S) e regenerando o solvente.

Quando dissolvido em água, CO_2 hidrolisa para formar ácido carbônico, o qual, por sua vez, lentamente dissocia em bicarbonato. O bicarbonato então realiza uma reação ácido-base com a amina para se obter a reação global mostrado pela Equações 1a,b,c,d (SIGMUND *et al.,* 1981):

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad (\text{Ácido Carbônico}) \qquad (1a)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \ (Bicarbonato) \qquad (1b)$$

$$H^+ + R_1R_2R_3N \leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ \qquad (1c)$$

$$CO_2 + H_2O + R_1R_2R_3N \leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+ HCO_3^- \qquad (1d)$$

Um segundo mecanismo de reação de CO_2, mostrado nas Equações 2a,b,c, envolve a presença de um átomo de hidrogênio instável (reativo) na estrutura molecular da amina (SIGMUND *et al.,* 1981).

$$CO_2 + R_1R_2R_3NH \leftrightarrow R_1R_2R_3N^+HCOO^- \qquad (2a)$$

$$R_1R_2R_3N^+HCOO^- + R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH_2^+ \qquad (2b)$$

$$CO_2 + 2R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH_2^+R_1R_2NCOO^- \qquad (2c)$$

Este segundo mecanismo de reação para o CO_2, que forma o sal de amina de um ácido carbâmico substituído, o carbamato, ocorre apenas com as aminas primárias e secundárias. O CO_2 reage com uma molécula de amina primária ou secundária para formar o intermediário carbamato, que reage com uma segunda molécula de amina para formar o sal de amina. A reação de CO_2 para formação de carbamato é muito mais rápida do que a reação de hidrólise de CO_2. A estequiometria da reação do carbamato indica que a capacidade da solução de amina para o CO_2 é limitada a 0,5 mol de CO_2, por cada mole de amina, se o único produto da reação é o carbamato de amina. No entanto, o carbamato é submetido a hidrólise parcial na forma de carbonato, que regenera amina livre. Assim, cargas de CO_2 (*loadings*) superiores a 0,5 são possíveis a partir da hidrólise do intermediário de carbamato de bicarbonato (SIGMUND *et al.,* 1981).

O fato da absorção de CO_2 ocorrer via dois mecanismos de reação com diferentes características cinéticas afeta significativamente as taxas de absorção relativas de H_2S e CO_2 entre as diferentes alcanolaminas. Para as aminas primárias e secundárias, existe uma pequena diferença entre o H_2S e as taxas de reação de CO_2 devido à disponibilidade da formação de carbamato de rápida absorção de CO_2. Portanto, as aminas primárias e secundárias são praticamente completas para H_2S e CO_2. No entanto, como as aminas terciárias não têm átomo de hidrogênio instável, não podem formar carbamato. Aminas terciárias reagem com CO_2 via mecanismo de

hidrólise lenta (Equação 1). Com apenas a reação ácido-base lenta disponível para absorção de CO_2, metildietanolamina (MDEA) e vários dos produtos formulados a partir de MDEA exibem significativa seletividade para H_2S em relação CO_2, e, consequentemente, todo o H_2S é removido enquanto certa quantidade de CO_2 é arrastada parcialmente com o gás. A reação do CO_2 com a água para a formação de bicarbonato é mais lenta do que a reação de H_2S para MDEA. A reação do H_2S é considerada limitada em fase gasosa e a reação de CO_2 é considerada limitada quando em fase líquida (SIGMUND *et al.,* 1981).

O protótipo clássico de Absorção Química com Etanolaminas (AQE) está apresentado na Figura 10, onde o gás natural rico em CO_2 é contatado com o solvente em contracorrente (no topo é alimentada a solução aquosa de aminas, pobre em CO_2). No topo, tem-se a corrente de gás pobre em CO_2 (gás tratado) e no fundo da coluna a solução de solvente rico em CO_2. A corrente rica em CO_2 sofre expansão para ser regenerada na coluna esgotadora (*stripper*), passando, antes, por trocador de integração energética (solvente rico - frio, solvente pobre - quente) para maior eficiência energética da operação.

Figura 10. Sistema de funcionamento do interior de uma coluna absorvedora. Fonte: MOURE, 2012.

A corrente rica em CO_2 é o produto de topo da *stripper* e o solvente recuperado (produto de fundo) é recirculado para a coluna absorvedora (ver Figuras 11 e 12). O processo tem como maior custo operacional a carga térmica do refervedor da coluna esgotadora.

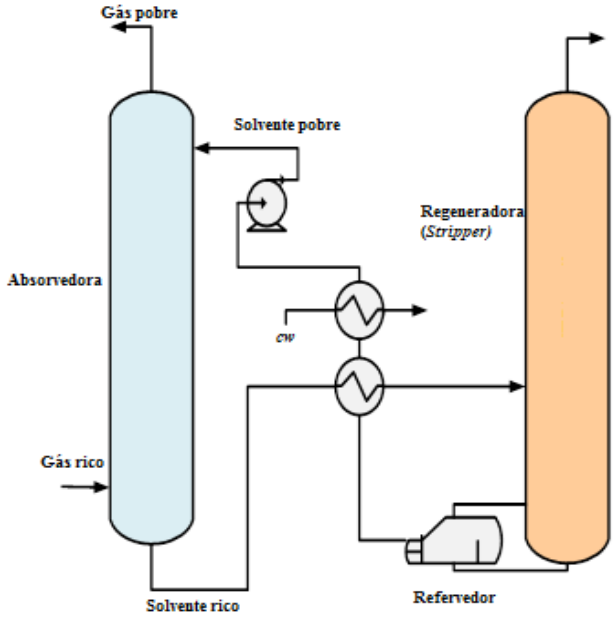

Figura 11. Fluxograma de processo à absorção química para a captura de CO_2.
Fonte: ARAUJO *et al.* (2014).

Figura 12. Demonstração de uma planta de absorção química em escala industrial. Disponível em: http://www.chinawangda.net/Product/8317694527.html. Acessado em: 22/08/2014.

Segundo GADÊLHA (2013), citando MACHADO (2012) as principais vantagens e desvantagens acerca da utilização do solvente MEA são descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens compreendidas para utilização do solvente MEA. Adaptado de GADÊLHA, 2013.

Vantagens	Desvantagens
✓ Possui caráter básico em solução aquosa; ✓ Possibilidade de regeneração da solução absorvente por esgotamento; ✓ Facilidade de preparação via hidrólise de óxidos de etileno/propileno; ✓ Boa solubilidade em água; ✓ Baixa volatilidade; ✓ Alta reatividade; ✓ Baixo Custo.	✓ Grande quantidade de energia requerida para a regeneração do solvente; ✓ Corrosão e formação irreversível de produtos de degradação com CO_2, COS e CS_2; ✓ Alta pressão de vapor.

2.4.2. Permeação em Membranas

A membrana é uma barreira permeo-seletiva na qual o componente que apresentar maior afinidade terá maior taxa de permeabilidade. A corrente de saída correspondente ao material que permeia a membrana é dita *permeado* enquanto que a fração da alimentação que e retida é dita *retentado* (ver Figura 13).

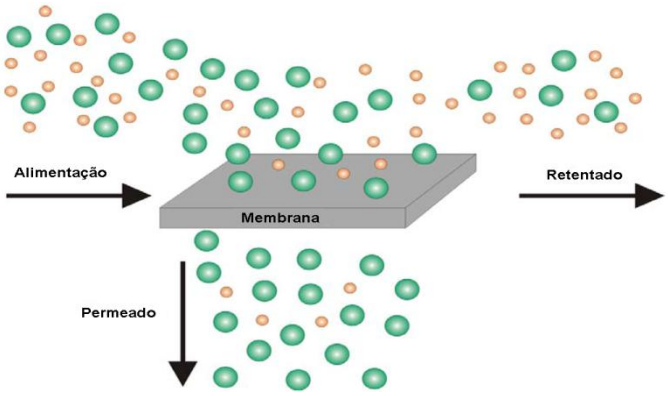

Figura 13. Representação do módulo de permeação por membranas utilizado para o processamento do gás natural. (Adaptado de MIXA e STAUDT, 2008)

Muitos tipos diferentes de membranas têm sido desenvolvidos para separações industriais (ECHT *et al.*, 2002;. BAKER, 2002), mas, para a remoção de CO_2, o padrão da indústria é comumente a base de acetato de celulose. Estas membranas

são do tipo de solução-difusão, em que uma camada fina (0,1 a 0,5 mm) de acetato de celulose é sobreposta a uma camada mais espessa de um material de suporte poroso. Os compostos permeáveis dissolvem-se na membrana, são difundidos, e em seguida, permeiam pelo material de apoio inativo. As membranas devem apresentar baixa espessura para maximizar a transferência de massa e, assim, minimizar a área ocupada e, logo, os custos. Portanto, requerem camada de suporte para proporcionar a resistência mecânica necessária. As configurações de membrana comerciais podem ser de elementos de fibras ocas ou folhas planas embrulhadas enroladas em espiral. Atualmente, cerca de 80% de membranas para separação gasosa são formadas em módulos de fibras ocas (BAKER, 2002), como os mostrados na Figura 14.

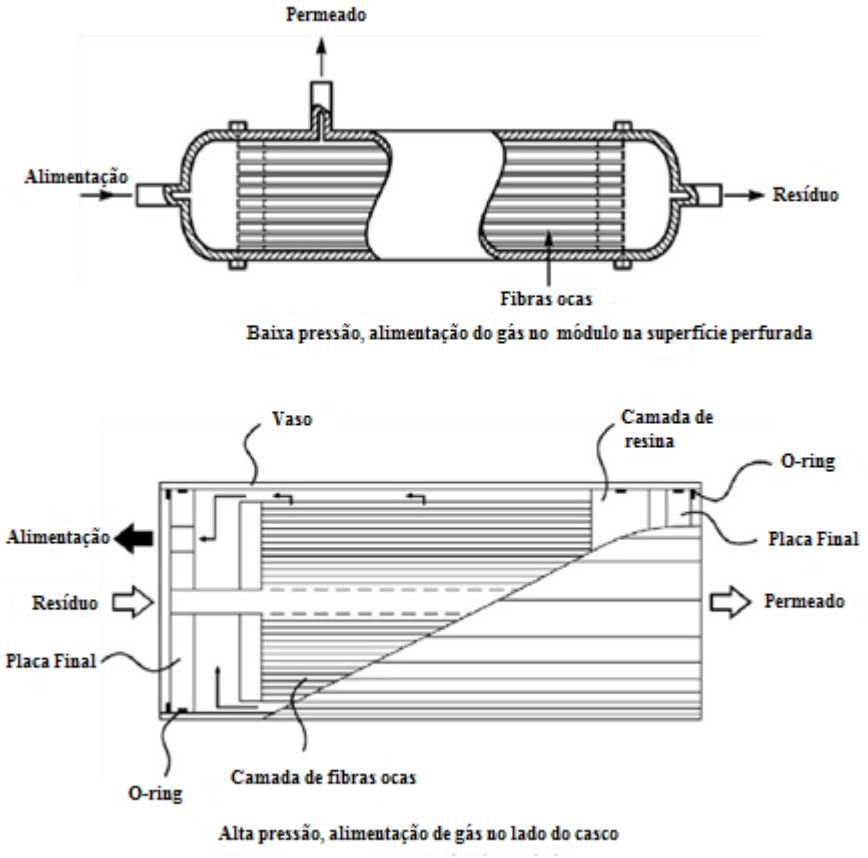

Figura 14. Módulo de membranas. (Courtesy of Membrane Research and Technology, Inc.)

Quanto maior a diferença de pressão entre o lado da alimentação e do permeado (potencial trans-membrana) maior o fluxo de CO_2 capturado. Contudo, a resistência mecânica da membrana limita a pressão máxima do gás alimentado.

Operações em altas pressões promovem o aumento da suscetibilidade da membrana a entupimento, fazendo-se necessário o emprego de um pré-tratamento no gás. Dentre os possíveis danos ocasionados às membranas por impurezas listam-se (BAKER, 2002; ECHT. e*t al.*, 2002).:

- **Líquidos:** Os líquidos podem ser arrastados na alimentação para a unidade ou formados por condensação no interior da unidade. Podem causar o inchamento da membrana, o que resulta na diminuição das taxas de fluxo e possíveis danos na membrana. Os líquidos podem formar internamente por dois mecanismos: (1) por condensação de compostos mais pesados provocadas pela redução de temperatura decorrente da expansão do permeado ao atravessar a membrana (lado da alimentação a alta pressão, permeado a pressão atmosférica) - efeito Joule-Thomson, e (2) como o CO_2 e os hidrocarbonetos mais leves difundem-se mais rapidamente do que os hidrocarbonetos mais pesados, o ponto de orvalho do gás retido (retentado) pode alcançar o ponto onde ocorre a condensação.
- **Hidrocarbonetos de alta massa molar (C_{15}^{+})**, tais como óleos de lubrificação para o compressor. Estes compostos, quando presentes, podem revestir a superfície da membrana resultando em perda de desempenho. As concentrações são baixas, mas o efeito é cumulativo.
- **Partículas.** Estes materiais bloqueiam as pequenas passagens do fluxo na membrana. A erosão da membrana também pode ser um problema.
- **Os inibidores de corrosão e aditivos.** Alguns destes compostos são destrutivos para o material de membrana.

ECHT *et al.* (2002) propõem esquema de pré-tratamento composto por: (i) filtro coalescente, que remove líquidos de arraste; (ii) leito adsorvente, que remove contaminantes residuais, tais como compostos orgânicos voláteis (COV); (iii) filtro de partículas, que remove partículas arrastadas do leito de adsorvente; e (iv) aquecedor, que superaquece o gás para evitar a formação de líquido na unidade de membrana. O sistema proposto apresenta as seguintes desvantagens (Echt *et al.*, 2002):

- O leito de adsorvente é a única unidade que remove os hidrocarbonetos pesados. Por conseguinte, se o gás contiver hidrocarbonetos pesados em teor superior ao de projeto, ou no caso de fortes transientes nestes valores durante uma perturbação de processo, o leito adsorvente pode tornar-se saturado em um tempo relativamente curto e, assim, permitir que os hidrocarbonetos pesados entrem em contato com membrana.
- se o trocador de calor apresentar falhas ou comportamento inferior ao de projeto, o sistema de membrana deve ser desligado.

ECHT *et al.* (2002) discutem outros métodos de pré-tratamento que se propõem a mitigar as desvantagens discutidas. A Tabela 3 lista prós e contras de sistemas de membranas comerciais (KOHL e NIELSEN, 1997; ECHT *et al.*, 2012).

Tabela 3. Prós e contras de um sistema de membranas comercias.
Adaptado de KOHL e NIELSEN (1997), ECHT *et al.* (2012), GADELHA (2013).

Vantagens	**Desvantagens**
O custo de capital (US$ 50/m^2, valor referente ao preço do módulo conjugado ao custo de instalação) é baixo quando comparado com sistemas de solventes;	Economia de escala: Devido à sua natureza modular, eles oferecem pouca economia de escala;
Facilidade de operação: processo pode ser executado sem supervisão;	Alimentação limpa: O pré-tratamento da alimentação para a membrana para remover as partículas e os líquidos é geralmente necessário (aplicável no tratamento com solventes químicos);
Facilidade de instalação	Compressão de gás: a diferença de pressão é a força motriz para a separação de membrana. Este fator apresenta CAPEX (compressores) e OPEX (potência de compressão) indiretos (frequentemente omitidos de análises comparativas)
Não necessita de produtos químicos	
Simplicidade: Sem partes móveis para as unidades de fase única;	
Alta flexibilidade: A natureza modular do sistema permite aumentar a capacidade pela simples adição de módulos;	As perdas de hidrocarbonetos são geralmente maiores do que em sistemas de solventes;
Maior economia: Devido à natureza compacta, maior área de contato, ocupam menor espaço físico e apresentam menor peso (quando compara as a unidades de aminas)	Remoção de H_2S: as taxas de permeação de CO_2 e H_2S são aproximadamente as mesmas, embora as especificações possam ser difíceis de serem alcançadas;
	Separação: membranas por si só não podem ser usado para atender às especificações em ppmv.

Na Figura 15, a área ocupada pelo módulo de permeação em membranas é muito reduzida frente a área requerida para a operação do processamento de gás natural pela utilização de tecnologia de absorção química.

Figura 15. Comparação entre a área requerida pela unidade de permeação em membranas e absorção química, respectivamente. Fonte: DORTMUND e DOSHI, 1999.

Para aplicações *offshore*, as membranas são mais atrativas, pelo fato da operação dispensar a utilização de produtos químicos, por possuir um peso e tamanho relativamente menor da unidade quando comparado aos demais processos, além da alta eficiência e economia de espaço.

2.4.3. Absorção Física

Nos processos de absorção física, os gases ácidos são removidos em duas etapas: absorção física, seguida por simples operação em vaso *flash*. Em processos tais como Selexol® (é uma aplicação típica de absorção física e um número de artigos de literatura abertos descrevem este processo) ou Rectisol®, não há reação química e a remoção do gás ácido depende inteiramente de absorção física (ditada pela solubilidade do gás ácido no solvente)(CLARE *et al.,* 1975). Algumas das

vantagens e desvantagens inerentes aos processos de absorção física estão resumidas a seguir:

- Os processos de absorção são geralmente mais eficientes quando as pressões parciais dos gases ácidos são relativamente altas (a pressão parcial é a força motriz para a absorção).
- Os hidrocarbonetos pesados são fortemente absorvidos pelos solventes utilizados, e a remoção de gás ácido, consequentemente, é mais eficiente em gases naturais com baixas concentrações de hidrocarbonetos mais pesados.
- Exigências de energia para regeneração do solvente são mais baixas do que nos sistemas que envolvem reações químicas (simples expansão seguida de separação em vaso).
- A separação pode ser realizada a temperatura próxima da ambiente.
- Desidratação parcial ocorre juntamente com a remoção de gases ácidos, enquanto os processos de aminas (por envolverem soluções aquosas) hidratam a corrente de gás (até a concentração de saturação na temperatura e na pressão de operação da etapa de absorção) necessitando de etapa de desidratação a jusante na maioria das aplicações.

Adicionalmente, pode ser aplicada esta metodologia através da absorção com Carbonato de Propileno como solvente destinado ao processamento de gás natural, desenvolvido em 1950, onde foi licenciado pela Fluor Daniel, *Inc.* O Carbonato de Propileno ($C_4H_6O_3$) apresenta vantagens como ser não corrosivo, não tóxico e biodegradável.

A Figura 16 apresenta um fluxograma típico para processos de absorção física. O processo destaca-se pela ausência de energia térmica requerida como força motriz para a separação do solvente da molécula de CO_2, devido à ausência de coluna *stripper*. Este fator torna-se um dos diferenciais frente às demais tecnologias. A simples expansão do solvente rico é suficiente para liberar o CO_2 dissolvido na

corrente de solvente rico em CO_2 (fundo da coluna absorvedora), que é separado em vaso de *flash*.

Vantagens e desvantagens do processo com carbonato de propileno são listadas na Tabela 4.

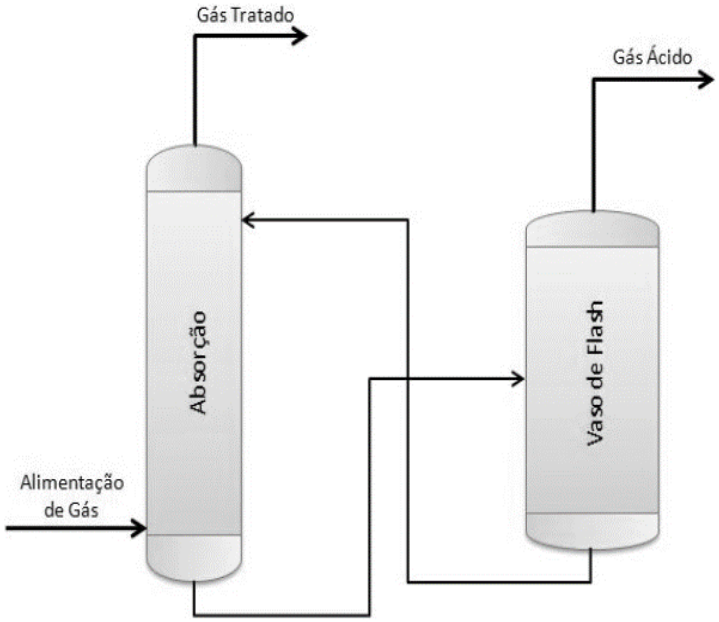

Figura 16. Fluxograma simplificado para o Processo de Absorção Física por Carbonato de Propileno (CP). Fonte: GADÊLHA, 2013 (Adaptado)

Tabela 4. Vantagens e desvantagens do processo de absorção física com carbonato de propileno. Adaptado de GADÊLHA (2013)

Vantagens	Desvantagens
✓ Não necessita de calor para regenerar solvente; ✓ Alta solubilidade em CO_2; ✓ Dispensa a presença de água; ✓ Simples operação ✓ Obtêm-se um gás seco como produto; ✓ O grau de modificação que o processo exige para aumento no teor de CO_2 na alimentação é baixa.	✓ Vazão de circulação do solvente no processo é alta; ✓ Custo elevado do solvente; ✓ Elevada afinidade para hidrocarbonetos pesados, onde são removidos para a corrente de CO_2;

2.4.4. Adsorção

Segundo L. C. Barbosa (2010), a maioria dos processos comerciais de tratamento de gás por adsorção utiliza dois ou mais leitos adsorventes. O mais simples dos arranjos é composto por dois leitos de recheio, um atuando como leito de adsorção e o outro (já exposto anteriormente à corrente de gás, como leito de adsorção) atua como regenerador. A função de cada leito é então revertida: o leito adsorvedor passa a ser regenerado enquanto o leito recém regenerado se torna novamente o leito adsorvedor. O ciclo é então repetido a intervalos pré-determinados. Embora cada leito opere em batelada, o processo global é contínuo, uma vez que um fluxo contínuo de carga e produto se estabelece. Para o processo de adoçamento de gás, três leitos geralmente são usados. Enquanto um deles opera como leito adsorvente, outro é resfriado após regeneração e o terceiro é regenerado. Existem alguns adsorventes comerciais disponíveis, com características distintas. Quando o material do leito atinge o fim de sua vida útil, deve ser removido do vaso e descartado, e o vaso recarregado com novo leito.

O processo tradicional de adoçamento por adsorção utiliza como adsorvente óxido de ferro hidratado, impregnado em material suporte, conhecido como “esponja de ferro”. É bastante antigo (introduzido na Inglaterra em meados do século XIX) e simples, utilizado para remover apenas H_2S e mercaptanos e adequado apenas a corrente contendo concentrações baixas de H_2S. Sua regeneração é feita com ar e deve ser realizada com cautela, devido à natureza exotérmica da reação de oxidação. Como a regeneração nunca é completa, após certo número de ciclos os leitos devem ser substituídos. Esta operação deve ser feita cuidadosamente, devido à natureza pirofórica (combustão espontânea em presença de ar) do sulfeto de ferro gerado no processo de adsorção (BRANAN, 2005).

2.4.5. Destilação Criogênica

Destilação é o processo mais utilizado para separar misturas líquidas, e à primeira vista parece uma boa perspectiva para a remoção de CO_2 e H_2S do gás natural, porque as pressões de vapor dos componentes principais são consideravelmente diferentes. No entanto, os problemas associados à separação de

CO_2 do gás natural apresenta desafios resumidos a seguir (Engineering Data Book, 2004b).

- CO_2 do metano: as volatilidades relativas (K_{C1}/K_{CO2}) em condições típicas de destilação são cerca de 5:1, indicando um fracionamento fácil. No entanto, pode ocorrer formação de CO_2 sólido.
- CO_2 do etano: Além dos problemas de solidificação, o CO_2 e o etano formam um azeótropo, com cerca de 0,6 fração molar de CO_2.
- CO_2 do H_2S: Esta destilação é difícil porque, a mistura forma um *pinch* em altas concentrações de CO_2. A separação por destilação convencional é complicada pela necessidade de se produzir um produto de topo que tenha cerca de 100 ppmv de H_2S, se purgado. O produto de fundo deve conter menos de dois terços de CO_2.

Há um número de tecnologias disponíveis para a resolução destes problemas, mas o processo de Ryan/Holmes (HOLMES *et al.*, 1982) é provavelmente o mais largamente utilizado. Este processo é um processo de destilação extrativa que utiliza hidrocarbonetos para alterar significativamente o comportamento do sistema e, portanto, eliminar de forma eficaz os problemas de destilação. Os hidrocarbonetos são normalmente misturas de propano e os hidrocarbonetos mais pesados, obtidos a partir da mistura de alimentação. Como resultado, separações adicionais não são necessárias.

2.4.6. Processos Híbridos

Para atingir-se as especificações para exportação de gás da plataforma ao continente (por dutos), combinações das tecnologias apresentadas podem ser vantajosas. A conjugação de tecnologias propõe-se a diminuir o uso de solvente destinado à captura de CO_2 do gás natural por absorção física e química, além de almejar promover reduções nos consumos de energia térmica e mecânica requerida para a regeneração do solvente empregado, exemplificado na Figura 17.

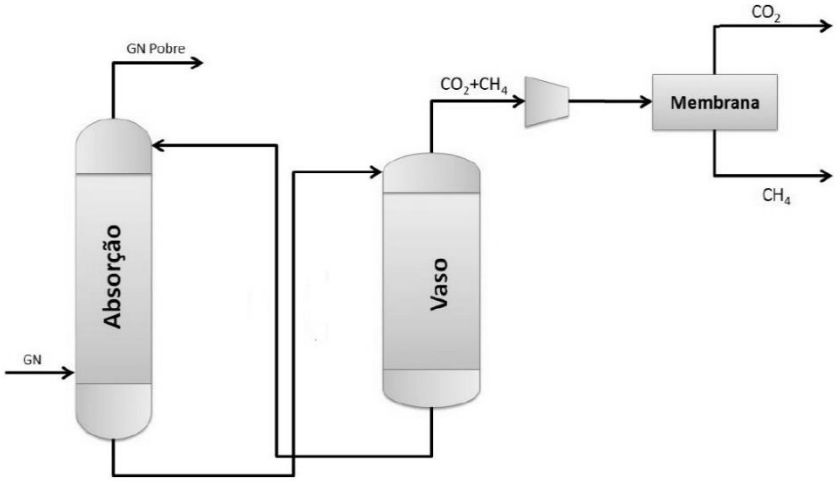

Figura 17. Fluxograma simplificado do Processo Híbrido. Fonte: GADÊLHA, 2013 (Adaptado)

Exemplos de tecnologias híbridas são:

I. Conjugação da metodologia de permeação em membranas com o processo de absorção física com carbonato de propileno como solvente principal e;

II. Conjugação da metodologia de permeação em membranas com o processo de absorção química com solução de etanolaminas. A aplicação destas tecnologias visa à redução da quantidade de solvente envolvida no processamento, além da redução dos custos relacionados ao consumo de energia térmica e mecânica.

A Tabela 5 apresenta quadro comparativo entre os solventes utilizados nas duas alternativas híbridas mencionadas.

A Tabela 6 resume condições operacionais para fins de análises comparativas entre tecnologias, exploradas no presente trabalho.

Tabela 5. Comparativo entre os solventes utilizados na metodologia híbrida.

Solventes Físicos	**Solventes Químicos**
Capacidade proporcional à pressão parcial do CO_2	Capacidade independente da pressão parcial do CO_2
Baixo calor de absorção	Alto calor de absorção
Dessorção por “flash”	Necessita de calor para dessorção
Dificuldade de remover o CO_2 completamente	Reduz a baixos níveis o teor de CO_2 em correntes gasosas

Tabela 6. Condições de operação para tecnologias de captura de CO_2 em gás natural.

Tecnologias	**Componentes**	**Proporção**	**Pressão (bar)**	**Temp. (ºC)**	**Faixa de CO_2 (Conc. Inicial)**	**Faixa de Pureza de CO_2 (extração)**	**Faixa de resíduo de CO_2**	**Ref.**
Absorção Química: Aminas	MEA	0,3-0,35mol/1 mol de Amina (Ácido com 20% de CO_2)	50-70	30-60	70%	≤60%	2% (até 50ppmv)	[13, 30, 43 e 45]
	DEA	0,35-0,82 mol/1 mol de Amina (ácidos com 20% de CO_2)						
	MEA/DEA	(5%+5%+90% H_2O) / 1 mol de Amina (ácidos com 20% de CO_2)						
Absorção Física	Selexol	X	10-35	25	40%		50 ppmv	[23]
	Carbonato de Propileno	100%	50-70	30-50		80-95%	3%	
Criogênica	MEA	X	20-100	<60 (materiais limitados)	90%		1-2%	[5]
	Zeólitos							
	Seletividade p/ Membranas							
Membranas Orgânicas	Poliamidas	CH_4 18.9%	27,8-96,53	>500 (acima provoca degradação)	3-70%	10%	50 ppmv	[39]
	Policarbonato							
	Acetato de Celulose	CO_2 91,1%						
Membrana Inorgânica	Carvão nanoporoso	X						
	Cerâmicas	X						
Peneiras moleculares	X	X	13,8-55.16 100	4,44-37,78 10-45			50 ppmv	[13, 27]
Centrífugas a gás	$^{238}U_6$ CO_2	X	70	46,8	10-70%			[46, 29]
	$^{235}U_6$ CH_4							

2.5. Avaliação Econômica

Esta seção apresenta metodologia para avaliação econômica de tecnologias de captura de CO_2 de gás natural, empregada no presente estudo.

2.5.1. CAPEX (*CAPITAL EXPENDITURE)*

Segundo Machado (2012), o CAPEX (custo de investimento) corresponde aos valores envolvidos para construção de uma nova planta ou a modificação em uma planta existente, estendendo-se a possibilidade de ser realizado com base no fluxograma de processo. O total dispendido para os principais equipamentos e demais despesas envolvidas (e.g., instalação) permite estimar o custo capital. Fatores que afetam o CAPEX de um empreendimento são resumidos na Tabela 7 (TURTON *et al.*, 2009).

Tabela 7. Fatores que afetam o custo de investimento. FONTE: TURTON *et al.*, 2009.

Fator associado com a instalação do equipamento	Descrição
Custos diretos do projeto	
Preço f.o.b. do equipamento (f.o.b. = free on board)	Custo do equipamento comprado no fabricante.
Materiais necessários para instalação	Incluem todas as tubulações, isolamento térmico, suporte estrutural, instrumentação, e pintura associada ao equipamento.
Mão de obra para instalar o equipamento	Mão de obra associada com a instalação do equipamento e materiais citados nos itens anteriores.
Custos indiretos do projeto	
Frete, seguro e impostos	Inclui todos os custos com transporte dos equipamentos e materiais para o local da planta e custos com seguro e impostos.
Overhead de construção	Inclui todos os benefícios adicionais, tais como: férias, licença médica, aposentadoria, seguro desemprego, salários e despesas gerais com pessoal de supervisão.
Custo com engenharia	Inclui salários e despesas gerais para engenharia e gestão de projetos.
Contingência e taxas	
Contingência	Fator para cobrir circunstâncias imprevistas, tais como: perda de tempo devido a greves, pequenas mudanças no *design* e aumento de preços não previstos.
Taxa da contratante	Esta taxa varia dependendo do tipo de planta e de uma variedade de outros fatores.
Instalações auxiliares	
Desenvolvimento local	Inclui a compra de terras, escavação do local, instalação de água, eletricidade e sistema de esgoto.

Tabela 7. Fatores que afetam o custo de investimento. FONTE: TURTON *et al.*, 2009.

Prédios auxiliares	Inclui os escritórios de administração, salas de controle, armazéns e edifícios de serviços.
Utilidades e *Off-sites*	Envolve a estocagem de matéria-prima e de produto final, instalação para carga e descarga de produtos, todos os equipamentos necessários para fornecer as facilidades requeridas para o processo (por exemplo, água de refrigeração, geração de vapor, sistema de distribuição de combustíveis, entre outros).

Segundo TURTON *et al.* (2009), a análise de custo de uma planta pode ser feita a partir de uma planta similar já existente ou feita a partir de uma planta nova. Quando a planta já existir, o custo da planta conhecida deve ser atualizado em relação à capacidade da planta nova e em relação à sua data de construção.

2.5.2. OPEX (*OPERATIONAL EXPENDITURE*)

O OPEX é a soma dos custos envolvidos para a produção. Vários custos considerados são estimados por TURTON *et al.* (2009) a partir da estimativa de CAPEX, com fatores resumidos na Tabela 8.

Tabela 8. Fatores que afetam o custo operacional. FONTE: TURTON *et al.*, 2009.

Fator	**Faixa típica de multiplicação dos fatores**
1. Custos diretos de produção	
Matérias-primas (C_{RM})	C_{RM}
Tratamento de efluentes (C_{WT})	C_{WT}
Utilidades (C_{UT})	C_{UT}
Mão de obra (C_{OL})	C_{OL}
Trabalho de supervisão e de escritório	(0,1 - 0,25) x C_{OL}
Manutenção e reparo	(0,02 – 0,1) x CAPEX
Suprimentos operacionais	(0,002 – 0,02) x CAPEX
Patentes e *royalties*	(0 – 0,06) x OPEX
2. Custos fixos de produção	
Depreciação	0,1 x CAPEX
Impostos locais e seguro	(0,014 – 0,05) x CAPEX
Despesas gerais da planta	(0,5 – 0,7) x (C_{OL}+ (0,1 – 0,25) x C_{OL} + (0,02 – 0,1) x CAPEX
3. Gastos gerais	
Custo de administração	0,15 x C_{OL} + (0,1 – 0,25) x C_{OL} + (0,02 – 0,1) x CAPEX)
Custos de distribuição e venda	(0,02 – 0,2) x OPEX

Pesquisa e desenvolvimento	0,05 x OPEX

Fonte: TURTON *et al.* (2009).

O cálculo OPEX é realizado pela Equação 3.

$$OPEX = F_1 * CAPEX + F_2 * C_{OL} + F_3 * (C_{RM} + C_{WT} + C_{UT}) \quad (3)$$

onde F_1, F_2 e F_3 são fatores de custo, descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Fatores de custo para calcular OPEX. Fonte: TURTON *et al.* (2009)

Fator de Custo	Valor
F_1	0,18
F_2	2,76
F_3	1,23

O custo com a mão de obra (C_{OL}), determinado a partir do número de operadores necessários é estimado pela Equação 4.

$$N_{op} = 4{,}5 * \left(6{,}29 + 31{,}7P^2 + 0{,}23N_{eq}\right)^{0{,}5} \quad (4)$$

onde P = nº de etapas de processamento que envolve a manipulação de sólidos particulados (com nenhum dos casos abordados nesta dissertação envolve a manipulação de sólidos, temos que P=0) e N_{eq} é o número total de equipamentos da planta (considerando apenas os seguintes equipamentos: compressores, trocadores de calor e torres).

Na Tabela 10, encontram-se discriminados os valores para as matérias primas utilizadas no presente estudo. Em paralelo, permite-se visualizar o alto custo do solvente carbonato de propileno comparado com aminas. Entre as aminas apresentadas, a MDEA (quando formulada) dispõe de maior custo entre os valores relacionados para as demais aminas listadas, isto se deve por seu alto poder de reatividade para a captura do CO_2, fator que a torna grandemente atrativa para combinação com aminas primárias e secundárias. Quando MDEA encontra-se no estado puro, exibe baixa reatividade e a escolha para ser aplicada no tratamento de gás ácido é reduzida.

Tabela 10. Custo relativo para as matérias-primas selecionadas (Adaptado de NUCHITPRASITTICHAI e CREMASCHI, 2011)

Solventes selecionados	Custo Aproximado ($/Kg)
MEA	1,30
DEA	1,32
MDEA (Formulada)	3,09
Carbonato de Propileno	1.500

2.6. Avaliação Ambiental

A avaliação de desempenho ambiental de rotas tecnológicas é possível a partir de informações de fluxos de massa e energia (obtidos, por exemplo, por simulação de fluxogramas de processo). Para tal, e no contexto do presente trabalho, adota-se o algoritmo WAR, desenvolvido pela EPA (*Environmental Protection Agency,* dos EUA).

2.6.1. Algoritmo WAR

O Algoritmo *Waste Reduction Algorithm* (WAR) foi apresentado no ano de 1994 por Hilaly e Sidkar, destinado a realizar a avaliação do impacto ambiental (IA) de processos, baseados em balanços de massa e energia (YOUNG *et al.*, 2000). A versão generalizada do algoritmo, conforme apresentada por YOUNG *et al.* (2000), consiste na realização de um balanço dos potenciais de impacto ambiental (*Potential Environmental Impact*, PEI).

O impacto ambiental de um processo é calculado, em PEI/h, de acordo com a Equação 5. Essa taxa leva em conta todas as i categorias de impacto (αi), as vazões das j correntes de saída de massa (Mj) e os k componentes de cada corrente, com composição x.

$$IA = \sum_i^{categorias} \alpha_i \sum_j^{correntes} M_{ji} \sum_k^{componentes} x_{kj} \psi_{ki} \qquad (5)$$

onde ψ_{ki} são scores normalizados das categorias de impacto ambiental. O *score* normalizado (Ψ_{ki}) é a razão entre o *score* do componente k na categoria i e a média do *scores* de todos os componentes na mesma categoria (Equação 6). α_i é o peso atribuído à k^{ésima} categoria de impacto enquanto que M_{ji} é a vazão mássica do componente i na corrente j.

$$\psi_{ki} = \frac{score_{ki}}{< score_k >_i} \tag{6}$$

As categorias de impacto ambiental são classificadas em atmosférica e toxicológica e incluem os potenciais de:

- GWP: Aquecimento global;
- ODP: Destruição do ozônio;
- AP: Potencial de Acidificação e chuva ácida;
- PCOP: Oxidação fotoquímica ou formação de poluição;
- HTPI: Toxicidade humana por ingestão;
- HTPE: Toxicidade humana por inalação ou exposição cutânea;
- ATP: Toxicidade aquática;
- TTP: Toxicidade terrestre.

Os *scores* dos componentes são determinados de acordo com a categoria de impacto. As Equações 7 a 9 apresentam o cálculo de *scores* nas categorias HTPI, HTPE e ATP. Os *scores* para as demais categorias são tabelados e podem ser obtidos em diferentes fontes na literatura, como em Allen (2002).

$$score_{k,HTPI} = \frac{1}{LD_{50,k'}} \tag{7}$$

$$score_{k,HTPE} = \frac{1}{TLV_{50,k'}} \tag{8}$$

$$score_{k,ATP} = \frac{1}{LC_{50,k'}} \tag{9}$$

Para utilização do Algoritmo WAR GUI, faz-se necessário informar:

- Balanço de massa e energia do processo, contemplando todas as correntes de alimentação e de saída (produtos, emissões e descartes);
- Consumo energético pelos equipamentos principais (bombas, compressores, colunas de absorção e regeneração, módulos de membrana, vasos, entre outros)

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

Com base no cenário tecnológico apresentado no Capítulo 2, foram selecionadas 8 (oito) tecnologias para remoção do CO_2, mostradas na Tabela 11.

Tabela 11. Processos de remoção de CO_2 de gás natural escalados para análise comparativa.

ABSORÇÃO QUÍMICA COM ETANOLAMINAS (AQE)				ABSORÇÃO FÍSICA (AF)	PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS (PM)	HÍBRIDOS	
MEA	DEA	MEA + MDEA	DEA + MDEA	CARBONATO DE PROPILENO (CP)		ABSORÇÃO FÍSICA (CP) + PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS	ABSORÇÃO QUÍMICA (MEA)+ PERMEAÇÃO POR MEBRANAS

Para as 8 tecnologias, foram desenvolvidos fluxogramas de processo que foram simulados em ambiente ASPEN HYSYS, visando obter avaliadores de desempenho de processo, tais como: consumo de energia térmica, consumo de energia mecânica, bem como parâmetros econômicos (CAPEX e OPEX).

As Tabelas 5 e 6 (Capítulo 2, seção 2.4) foram utilizadas para selecionar as condições operacionais dos processos selecionados de captura de CO_2, resultando nos valores da Tabela 12.

A composição do gás natural (GN) rico alimentado aos processos avaliados é apresentada na Tabela 13. Para avaliar o impacto da concentração de CO_2 no gás natural sobre o desempenho da tecnologia de captura, variou-se o teor deste composto no GN rico, a partir de uma concentração base. O teor de CO_2 adicionado em relação ao caso base é subtraído do teor de metano, mantendo-se constante a composição dos demais componentes do GN. Investigaram-se três níveis de concentração de CO_2: 20%, 25% e 30%.

Dado que foram avaliadas 8 configurações de processo, a programação de rodadas de simulação resultou em 24 casos avaliados.

Tabela 12. Condições de operação para os processos investigados.

	PROCESSO							
	Absorção Química				**Absorção Física com CP**	**Híbridos**		**PM**
	MEA	**DEA**	**MEA + MDEA**	**DEA + MDEA**		**CP + PM**	**MEA + PM**	
Composição (%)	11 (MEA) 89 (H_2O)	15 (DEA) 85 (H_2O)	15 (MEA) 15 (MDEA) 70 (H_2O)	28 (DEA) 28 (MDEA) 44 (H_2O)	100 (CP)	100 (CP)	11 (MEA) 89 (H_2O)	-
Temperatura (ºC)	30	40	30	30	30	30	40	30
Vazão Molar (kgmol/h)	10.000	10.000	10.000	44.459	5.199	2.998	11.422	-
Pressão (bar)	50	50	50	50	50	70	49,5	50

Tabela 13. Composição de GN rico em CO_2 para finalidades do presente estudo.

Componente	**CH_4**	**C_2H_6**	**C_3H_8**	**N_2**	**CO_2**
Vazão molar (kgmol/h)	1395,0900	55,8036	27,9018	9,3006	372,0240
Composição (%)	75,00	3,00	1,50	0,50	20,00
Pressão (bar)	50,00				
Temperatura (ºC)	30,00				

3.2. Pacotes termodinâmicos utilizados

O simulador *Aspen Hysys* (ASPENTECH) contém uma vasta biblioteca de pacotes termodinâmicos para cálculo de propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte.

O pacote termodinâmico de Aminas do simulador *Aspen Hysys* é adequado à simulação de processos de captura de CO_2 e H_2S a partir de uma corrente de gás natural por processos AQE. Este pacote contém os modelos

termodinâmicos desenvolvidos por D. B. Robinson & Associates para seu simulador de plantas de amina - AMSIM (ASPENTECH, 2011).

O pacote *Peng-Robinson* foi utilizado para processo de permeação em membranas e absorção física. O modelo possui aprimoramentos em relação à equação de estado de PR original, tendo sido estendido para sistemas não ideais (ASPENTECH, 2011).

As simulações de processos híbridos empregaram os pacotes *Aminas* e *Peng-Robinson* nas respectivas seções.

3.1. Premissas de Projeto

Além das condições listadas nas Tabelas 11 e 12, para fins de síntese de fluxogramas de processo e comparação de desempenho em bases comuns para as 8 (oito) alternativas investigadas, foram adotadas premissas de projeto. Essas premissas incluem decisões de projeto e atendem as especificações da Resolução ANP 16, de 17.6.2008 – DOU 18.6.2008 visando enquadramento do gás tratado, e são listadas a seguir:

- Os trocadores de calor entre estágios de compressão (*Intercoolers*), resfriam o gás à temperatura de 35ºC;
- A queda de pressão no lado dos tubos dos *intercoolers*: 0,5 bar;
- A razão de compressão máxima em cada estágio de compressão: 3,3;
- A eficiência de compressão de 75%;
- O gás tratado com, no máximo, 3% de CO_2 em sua composição;
- Recuperação de 90% de CO_2 na coluna regeneradora.

Além das premissas comuns a todas as configurações analisadas, adotou-se carga térmica do refervedor da coluna regeneradora (processos AQE) estipulada em até 200kJ por mol de CO_2 capturado.

3.2. Descrição dos Processos

3.2.1.Processos AQE

Os fluxogramas de processo AQE para os solventes MEA, DEA, e para misturas com MEA/MDEA e DEA/MDEA foram simulados nos três níveis de concentração de CO_2 (20%, 25% e 30%). Os principais resultados de simulação são apresentados no próprio fluxograma resultando em 12 figuras (Figuras 18 a 29) para os processos AQE.

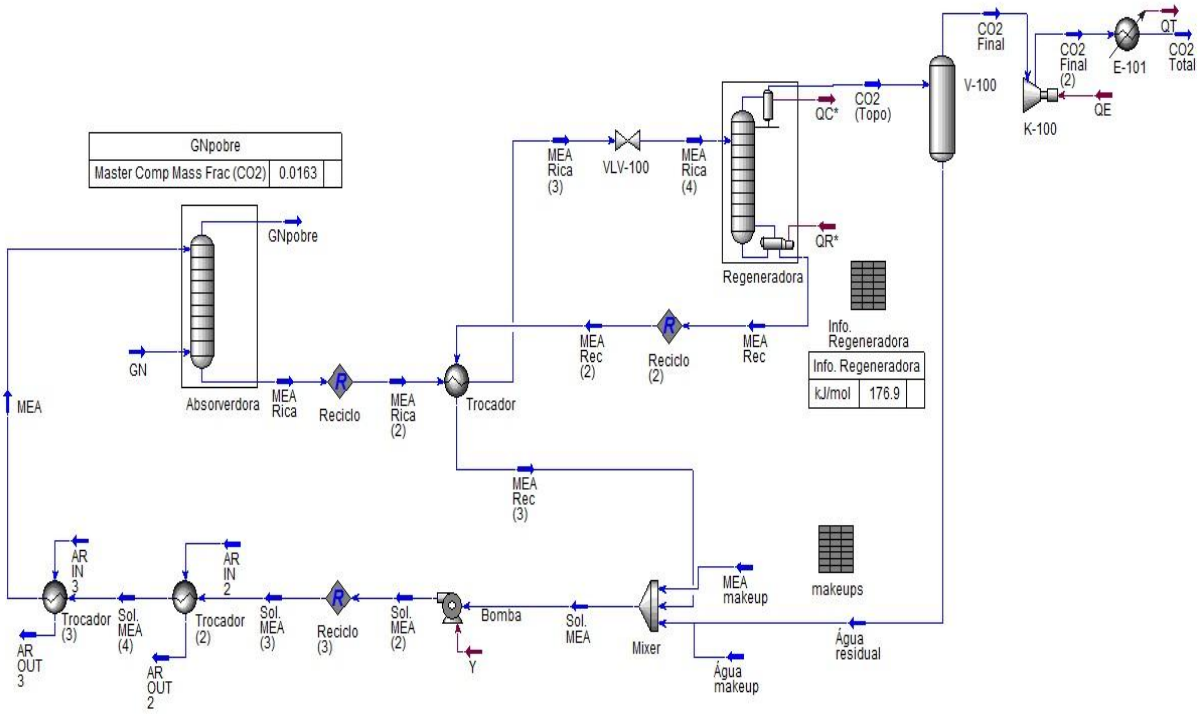

Figura 18. Fluxograma do processo de captura de CO_2 por absorção em solução aquosa com monoetanolamina (MEA), GN com 20% de CO_2.

Na primeira coluna (‘Absorverdora’), o gás natural rico em CO_2 é contatado com o solvente em contracorrente (no topo ocorre a alimentação de

solução aquosa de aminas). No topo, tem-se a saída da corrente de gás pobre em CO_2 (gás tratado) e no fundo da coluna a solução de solvente rico em CO_2. A corrente rica em CO_2 sofre expansão para de 1,5 a 2 bar (na 'VLV-100') para ser regenerada na coluna esgotadora (*stripper*), passando, antes, por trocador de integração energética (solvente rico - frio, solvente pobre - quente) para maior eficiência energética da operação.

A corrente rica em CO_2 é o produto de topo da *stripper* e o solvente recuperado (produto de fundo) é recirculado para a coluna absorvedora. Note-se que, para as situações avaliadas, a água que deixa a coluna pelo topo da *Stripper* é parcialmente recuperada após resfriamento, retornando para o circuito de recirculação do solvente. As perdas de água são repostas (corrente "Água make-up"). Analogamente, perdas de MEA, DEA e MDEA (de acordo com o caso simulado) são repostas. Note-se que os quatro fluxogramas de processo contemplam compressão da corrente de CO_2 para atingir a premissa de CO_2 fornecido a 4 bar e 35ºC.

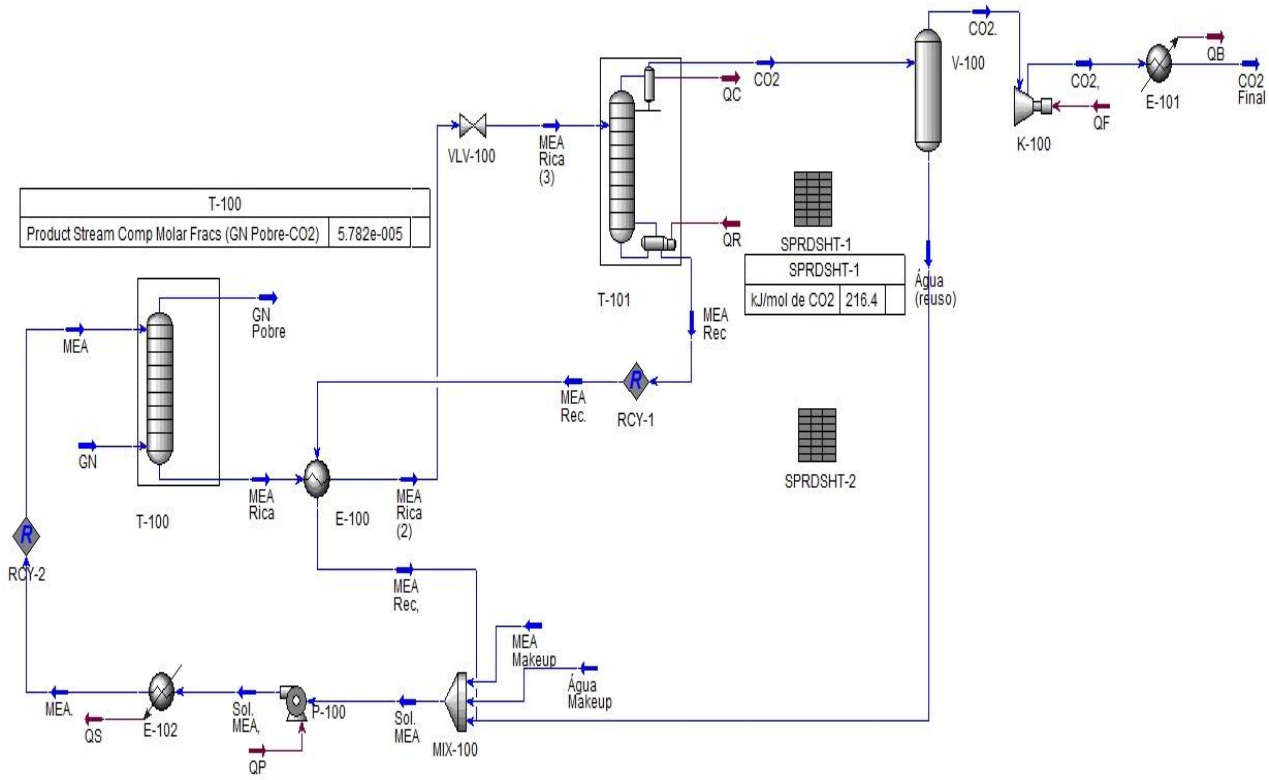

Figura 19. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por absorção em solução aquosa com monoetanolamina (MEA), GN com 25% de CO_2.

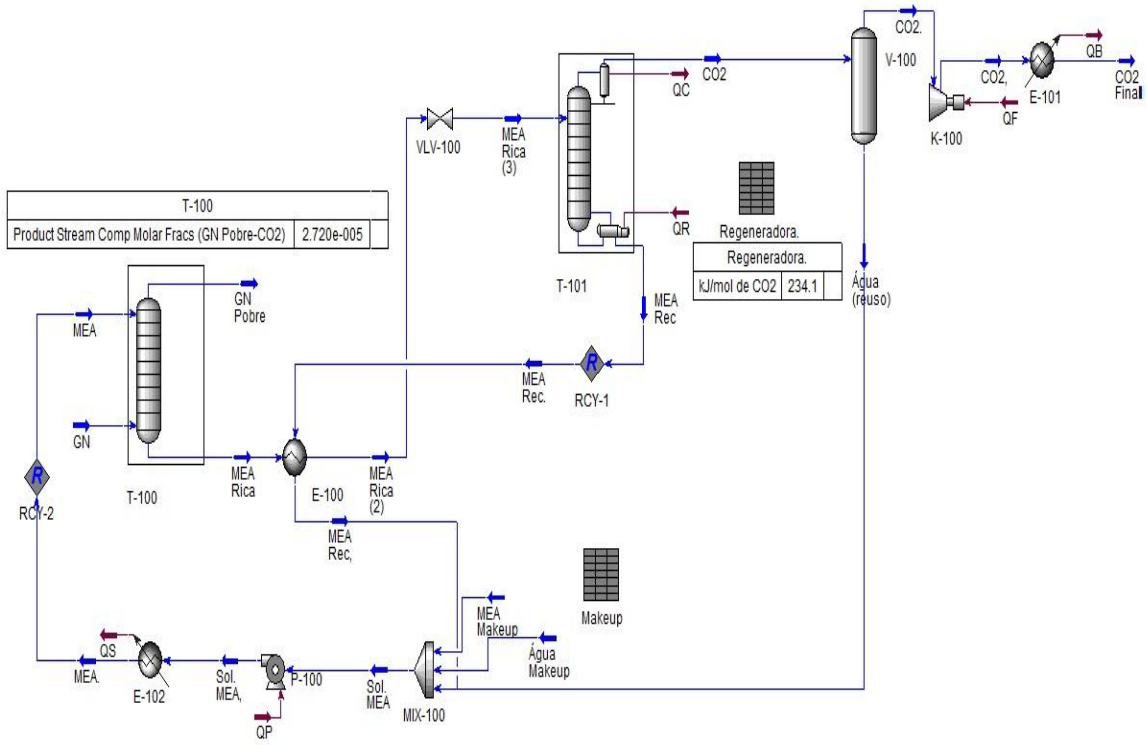

Figura 20. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por absorção em solução aquosa com monoetanolamina (MEA), GN com 30% de CO_2.

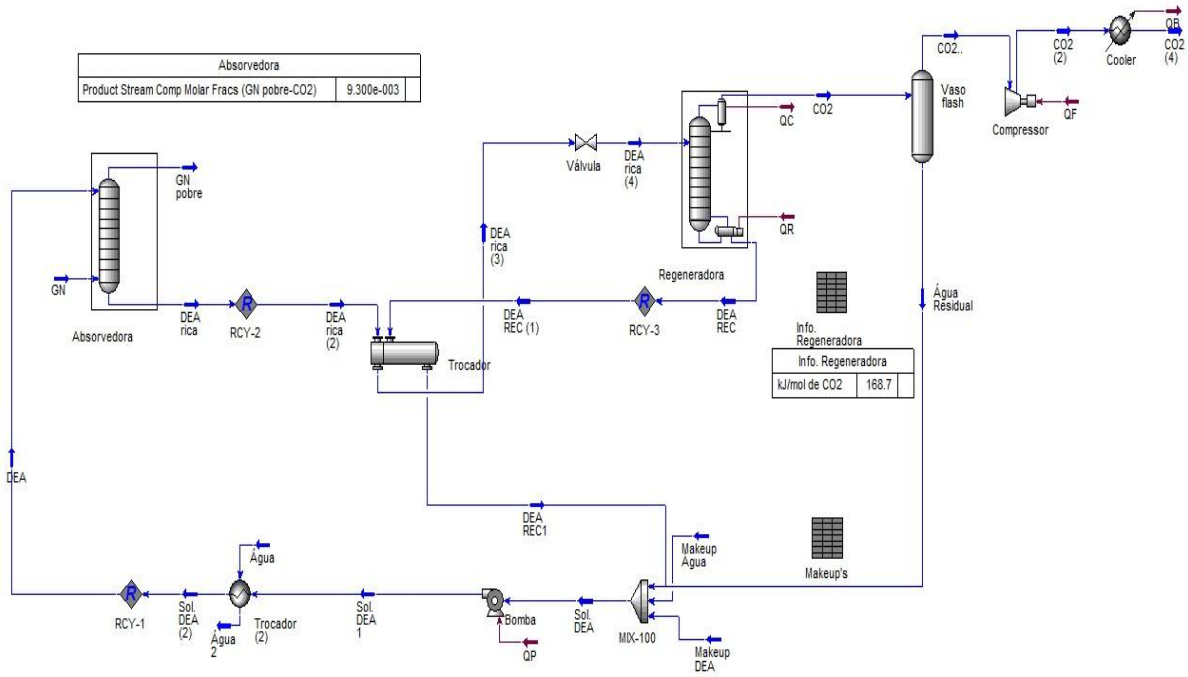

Figura 21. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por solução aquosa com dietanolamina (DEA), GN com 20% de CO_2.

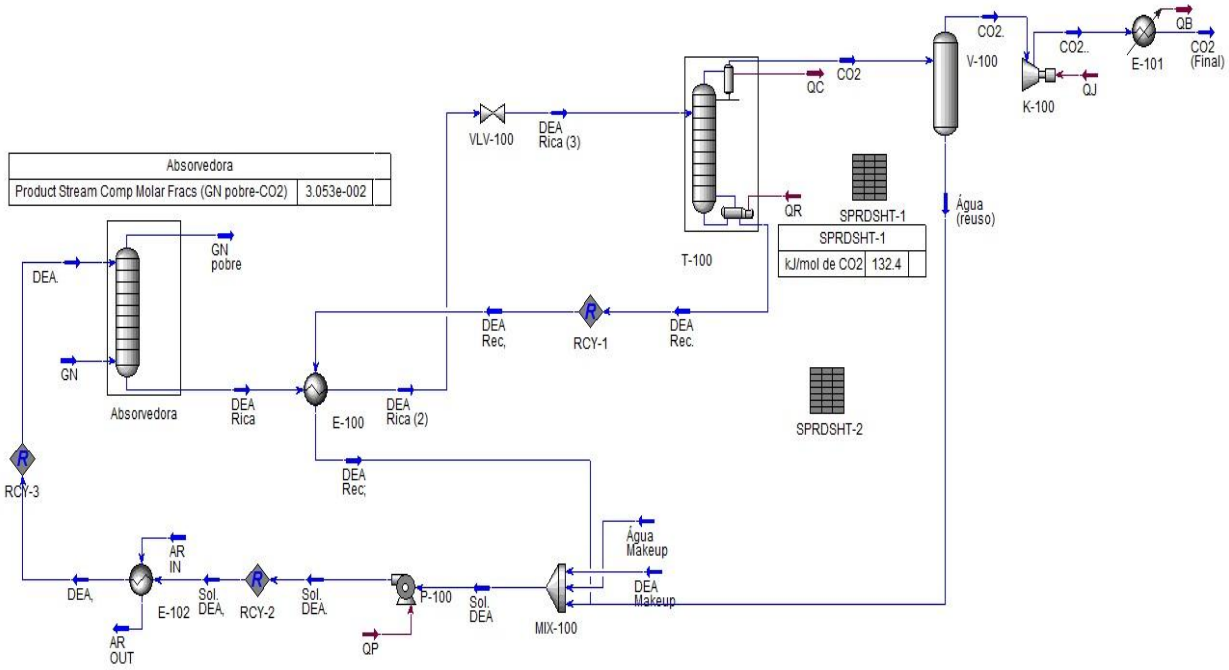

Figura 22. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por solução aquosa com dietanolamina (DEA), GN com 25% de CO_2.

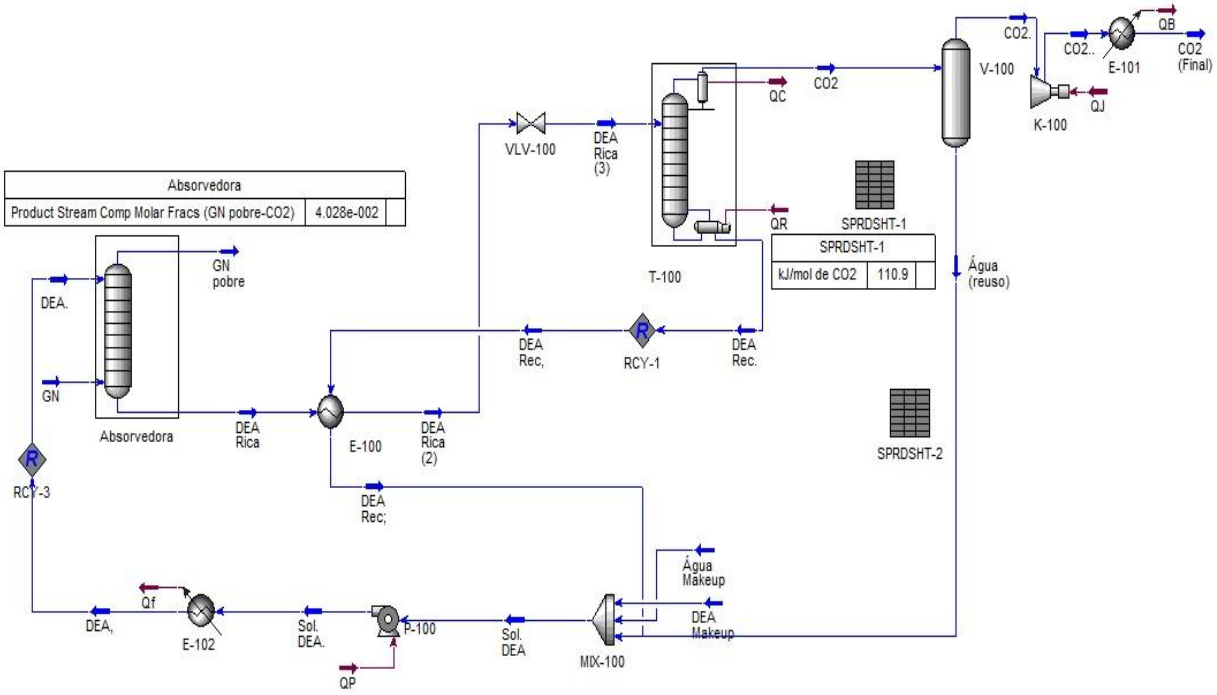

Figura 23. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por solução aquosa com dietanolamina (DEA), GN com 30% de CO_2.

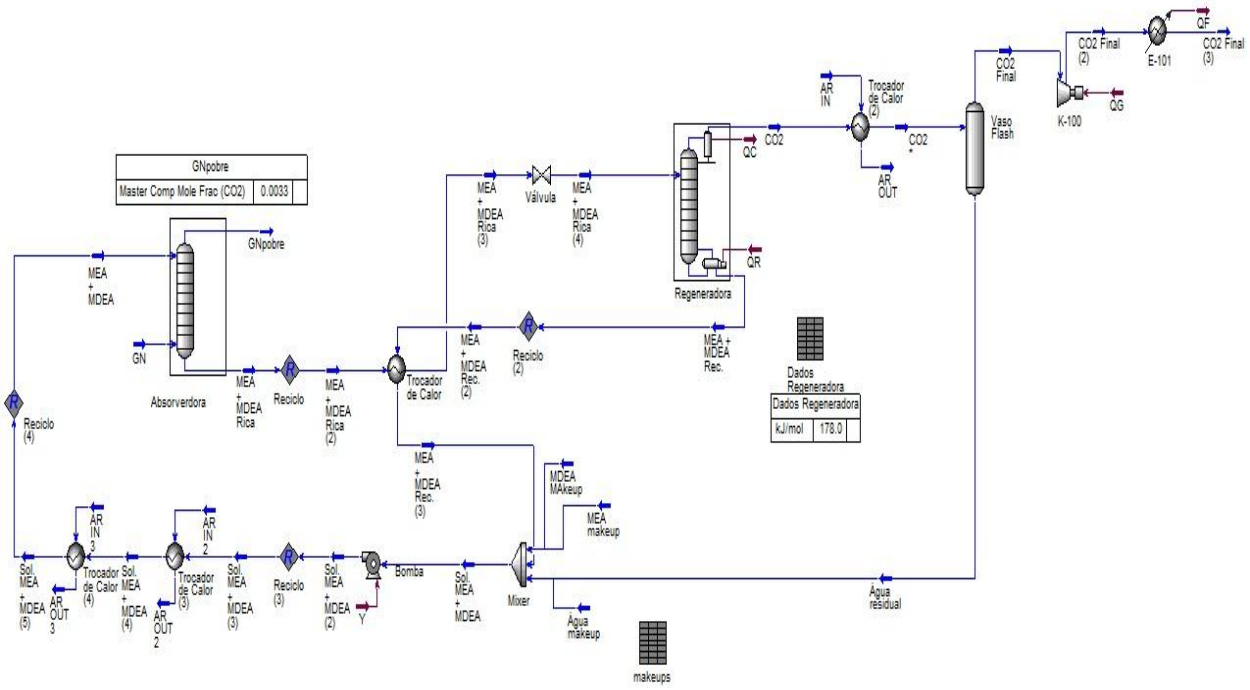

Figura 24. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre monoetanolamina (MEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 20% de CO_2.

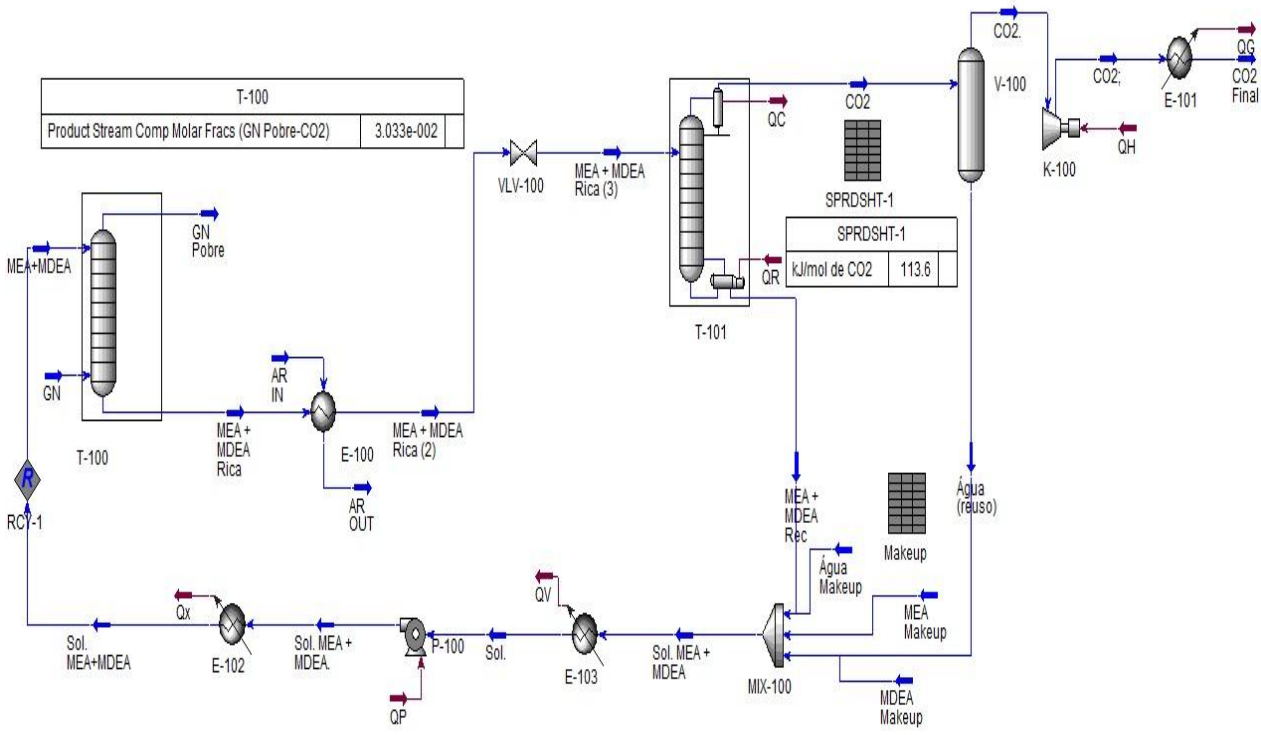

Figura 25. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre monoetanolamina (MEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 25% de CO_2.

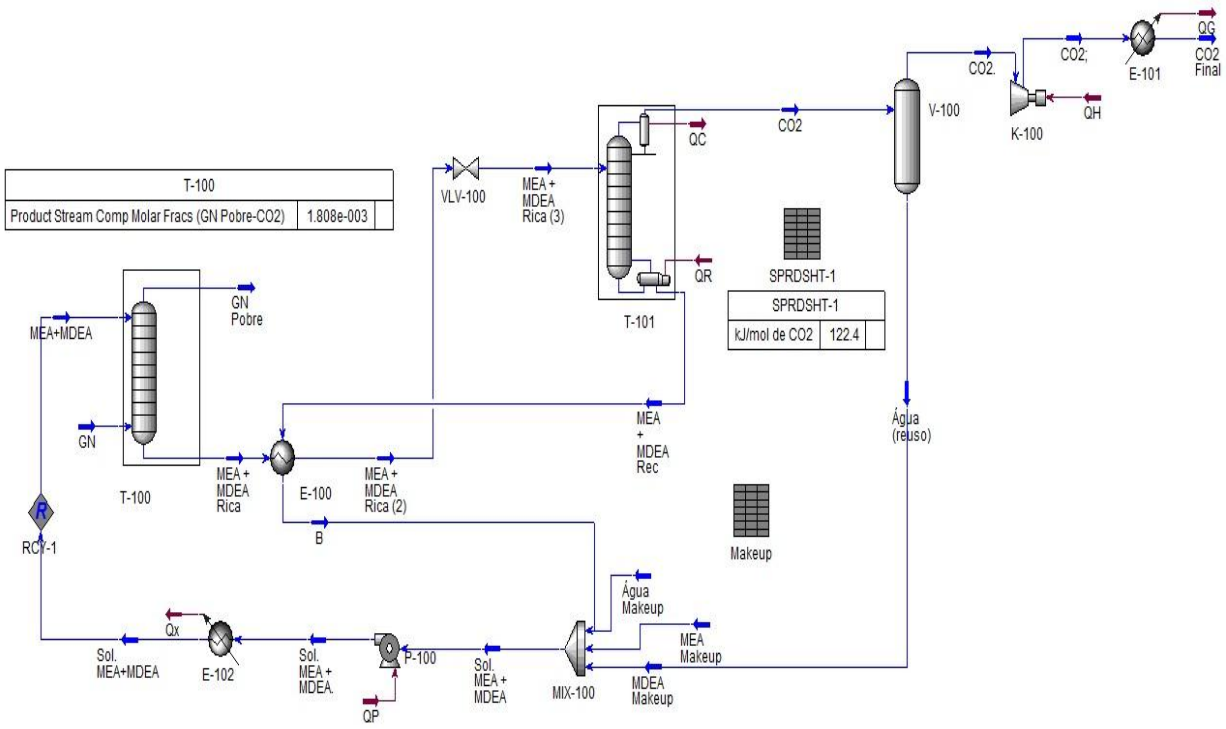

Figura 26. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre monoetanolamina (MEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 30% de CO_2.

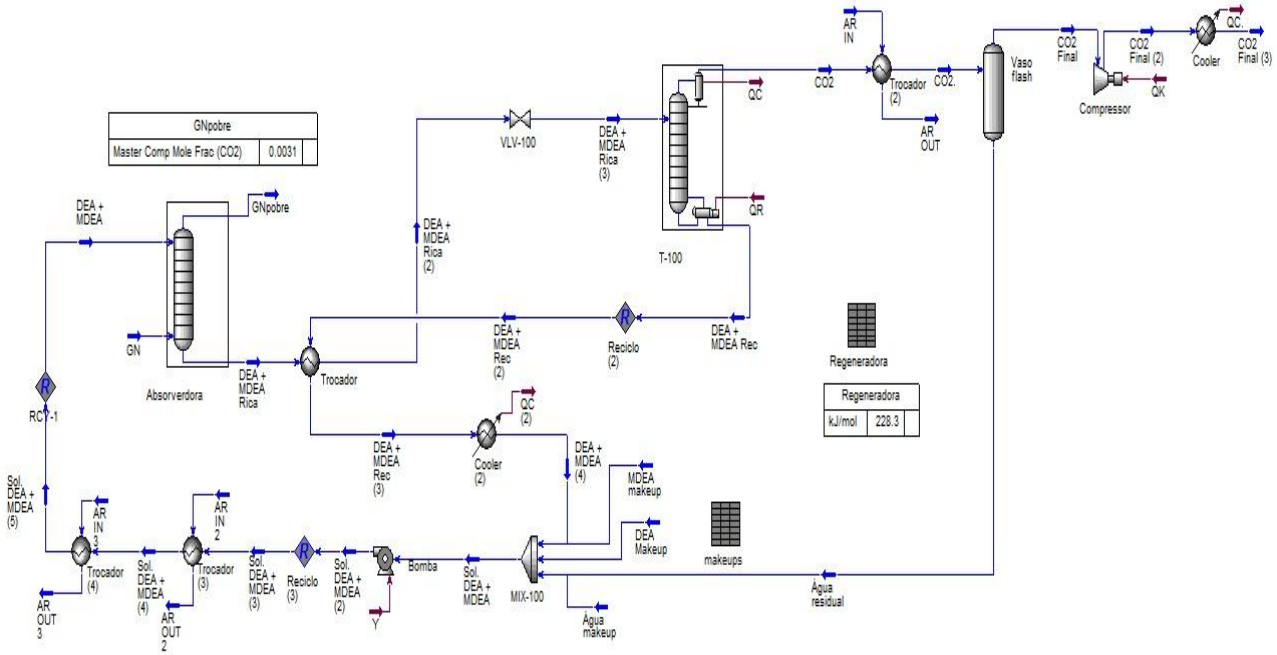

Figura 27. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre dietanolamina (DEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 20% de CO_2.

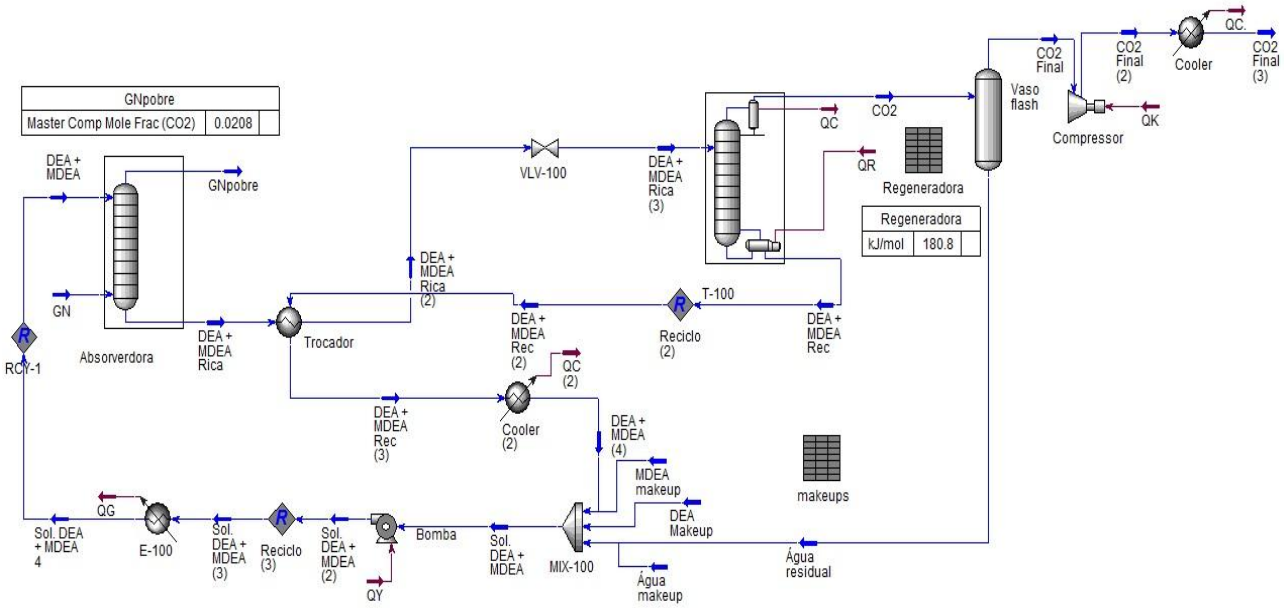

Figura 28. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre dietanolamina (DEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 25% de CO_2.

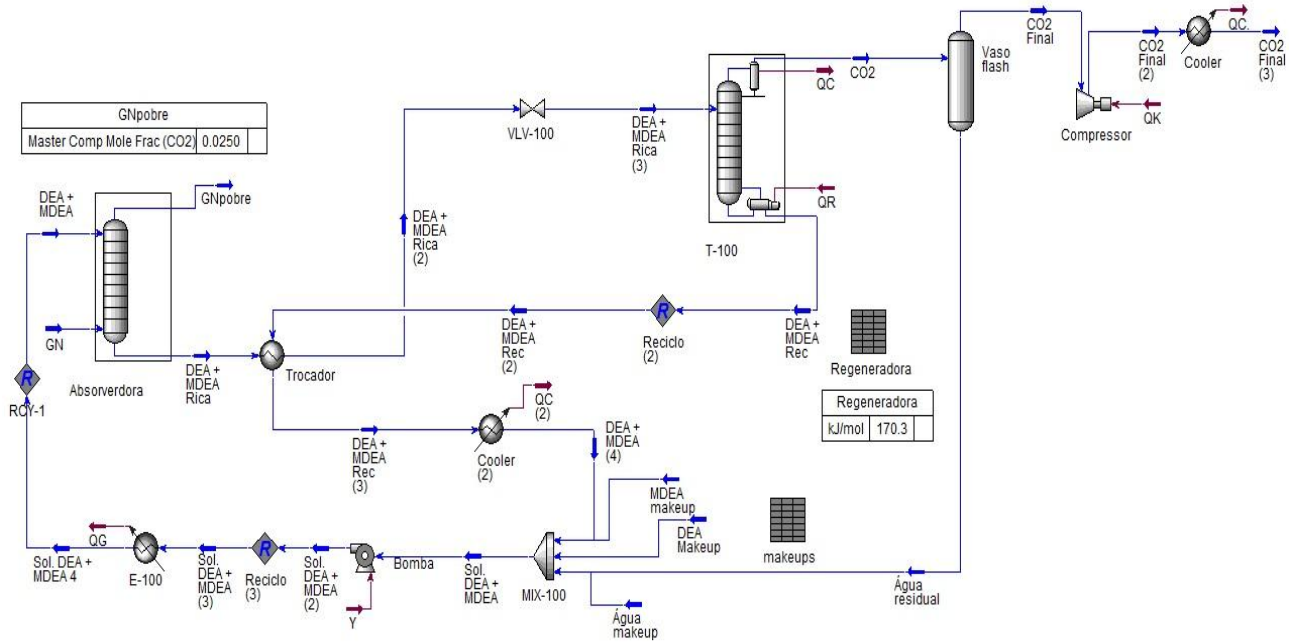

Figura 29. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 pela solução aquosa entre dietanolamina (DEA) e a Metildietanolamina (MDEA), GN com 30% de CO_2.

3.2.2. Processo PM

A Figura 30 apresenta o processo de captura de CO_2 por permeação em módulos de membrana.

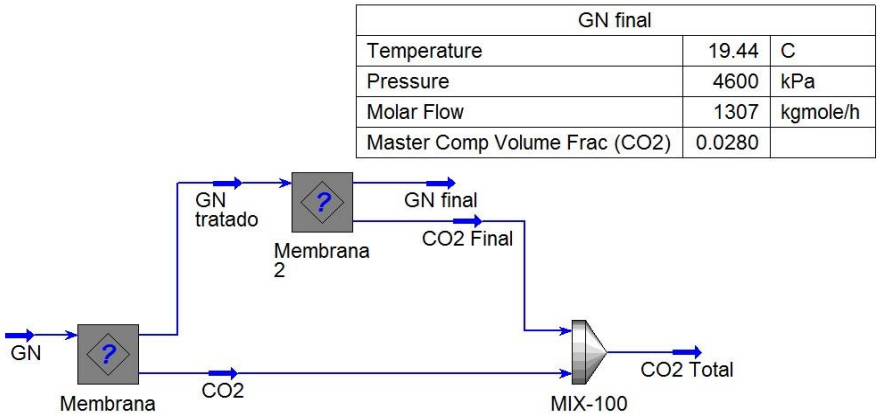

Figura 30. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Permeação em Membranas (PM), GN com 20% de CO_2.

A corrente 'CO_2' (permeado) possui basicamente CH_4 e CO_2 em sua composição. Quanto à composição da corrente de retentado "GN tratado", apresenta os demais componentes pertencentes ao gás natural e CO_2 não permeado, requerendo um segundo módulo em série para alcançar a especificação do gás para exportação ("GN final"). A corrente "CO2 Total" é a soma dos permeados dos dois módulos de membrana ("Membrana 1" e Membrana 2").

As Figuras 31 e 32 apresentam as simulações para 25% e 30% de CO_2 na carga.

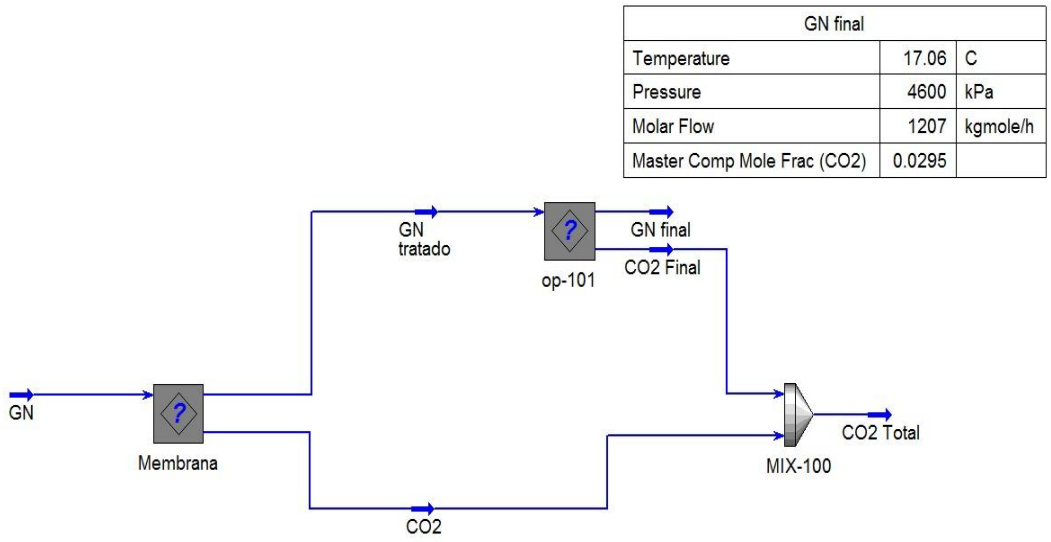

Figura 31. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Permeação em Membranas (PM), GN com 25% de CO_2.

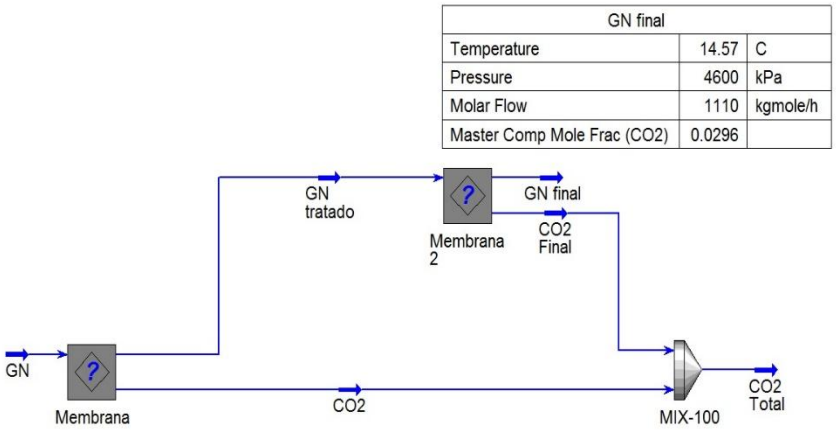

Figura 32. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Permeação em Membranas (PM), GN com 30% de CO_2.

O módulo de permeação em membranas utilizado nas simulações foi desenvolvido pelo H2CIN – Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. São utilizadas altas pressões para a introdução da vazão de gás natural no módulo de membranas.

A corrente 'CO_2 Total' encontra-se a 4 bar e a 35ºC. Os valores utilizados para a configuração do módulo de membranas estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Valores para permeância destinados à configuração do módulo de permeação por membranas.

Permeância	**[MMSCMD/bar.m^2]**
CO_2	1.800e-007
CH_4	1.000e-008
N_2	9.000e-008
H_2S	0.0000
H_2O	0.0000
C_2H_6	2.000e-009
C_3H_8	1.000e-009
i-Butano	5.000e-010
n-Butano	6.6667e-010
C5+	3.333e-010

3.2.3. Processo AF

O solvente empregado é carbonato de propileno, isento de água em sua composição. O fluxograma do processo (Figura 33), quando comparado aos processos de absorção química com etanolaminas (AQE), tem estrutura mais simples.

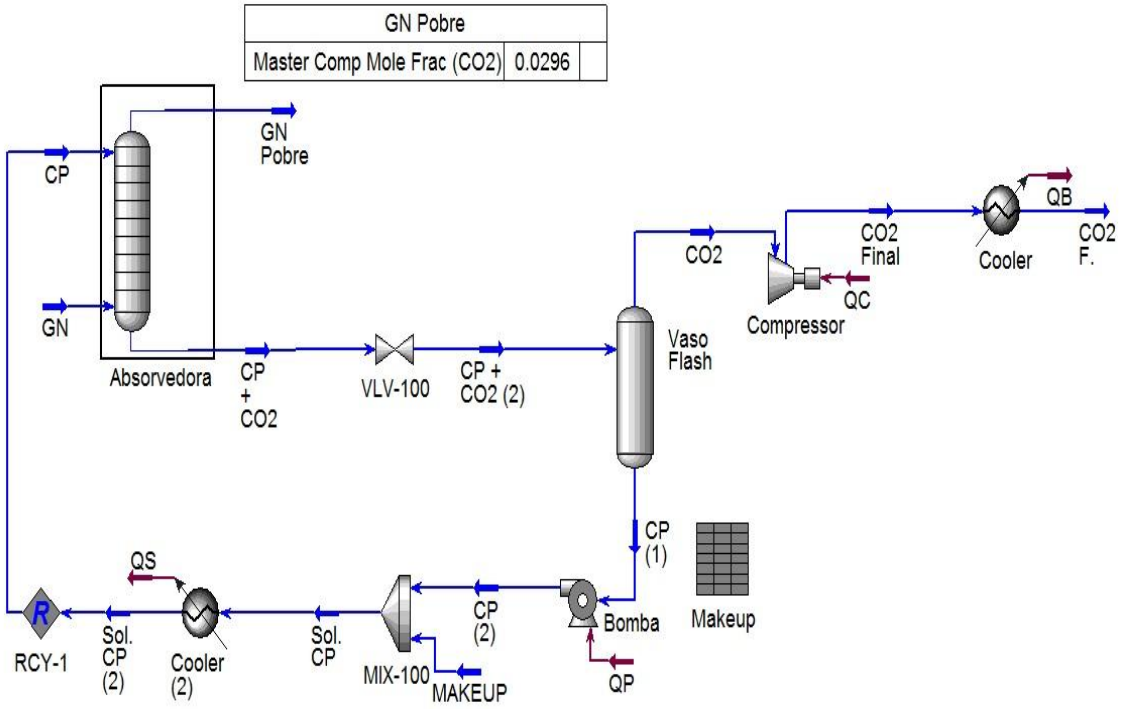

Figura 33. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Absorção Física em Solvente Carbonato de Propileno (CP), GN com 20% de CO_2.

A carga (corrente “GN”) é alimentada pelo fundo da coluna absorvedora, em contra-corrente com a corrente de carbonato de propileno pobre em CO_2 (“CP”). A corrente rica em CO_2 (“CP+CO2”) sofre expansão na válvula “VLV-100” (reduzida de 50 para 1,5 bar), sendo então encaminhada a vaso de separação (“Vaso Flash”). No topo do vaso, tem-se a saída da corrente de CO_2 e pelo fundo têm-se a saída da corrente de carbonato de propileno recuperada, denominada ‘CP Rec’, que retornará ao processo. Esta corrente é submetida ao aumento de pressão por bomba centrífuga (“Bomba”) e conduzida ao misturador, onde há reposição de perdas de solvente.

Nas Figuras 34 e 35, mostram-se as simulações para a carga com 25% e 30% de CO_2 na carga.

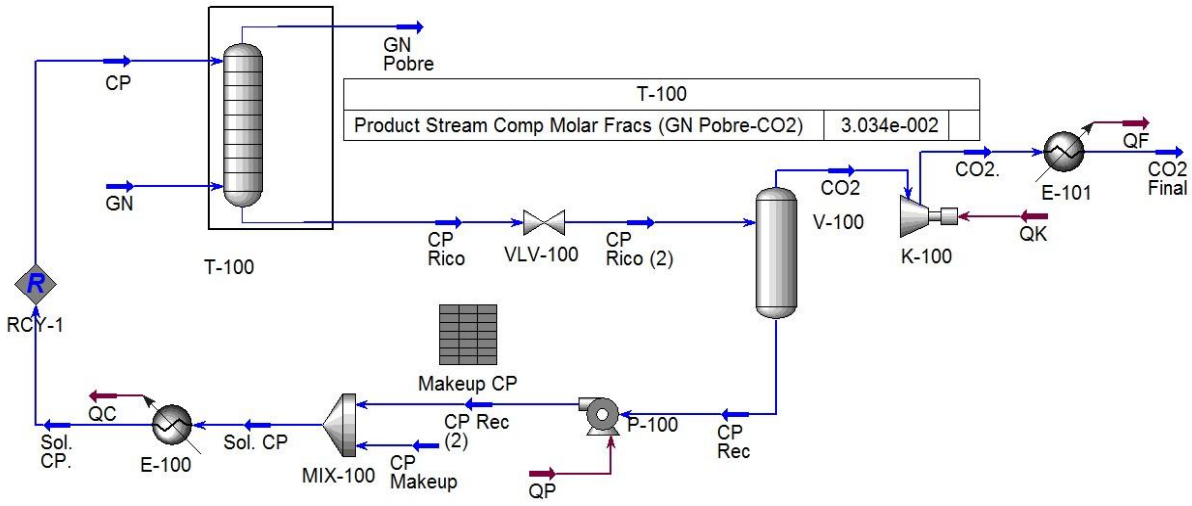

Figura 34. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Absorção Física em Solvente Carbonato de Propileno (CP), GN com 25% de CO_2.

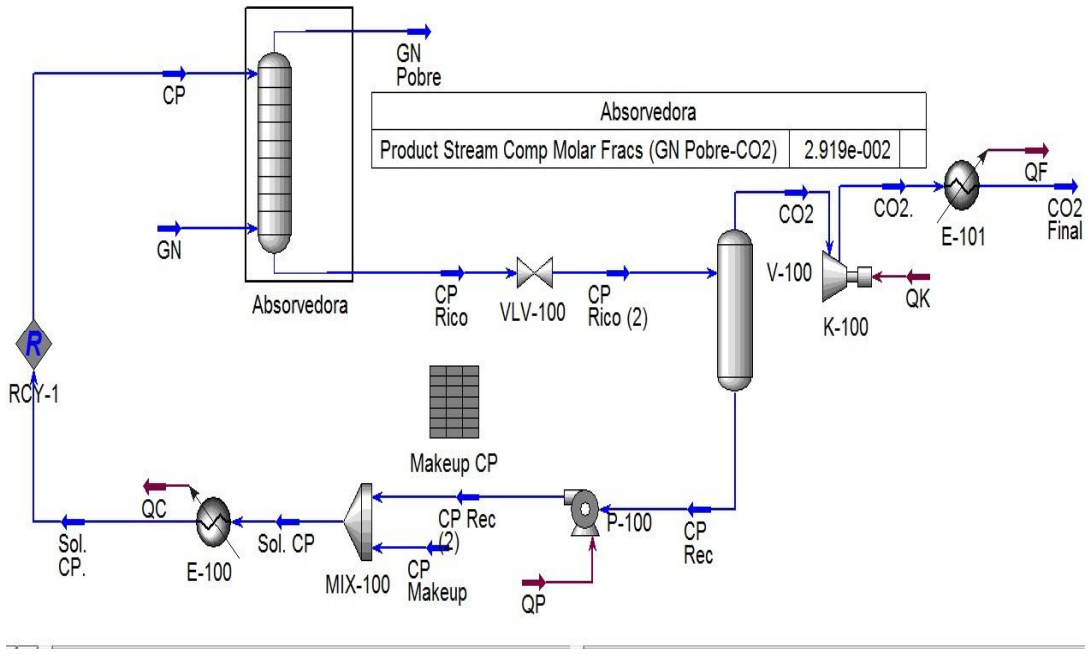

Figura 35. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por Absorção Física em Solvente Carbonato de Propileno (CP), GN com 30% de CO_2.

3.2.4. Processos Híbridos

As tecnologias de absorção física (AF-CP) e de absorção química por etanolaminas (AQE-MEA) foram combinados em processos híbridos com o módulo de permeação por membranas (PM).

A Figura 36 apresenta o fluxograma do processo PM + AQE-MEA.

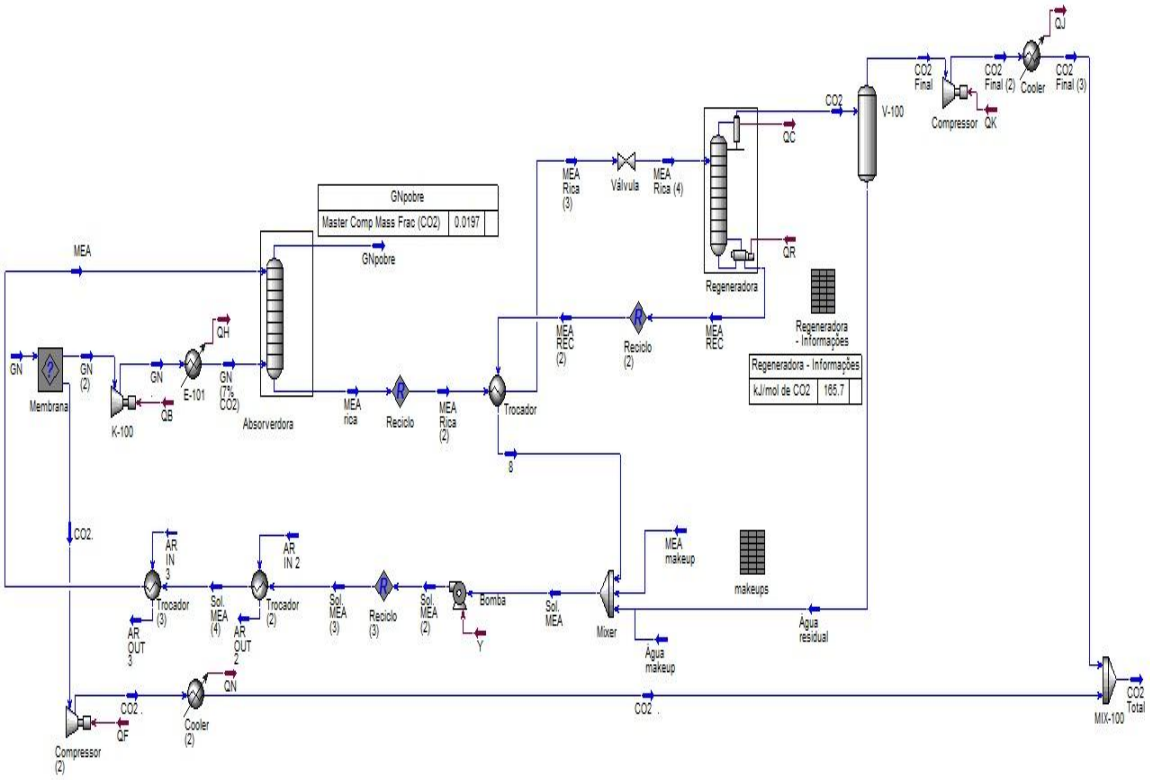

Figura 36. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida PM + AQE-MEA: Permeação em Membranas (PM) seguida AQE com solução aquosa de monoetanolamina (MEA), GN com 20% de CO_2.

A corrente de gás natural (“GN”) é alimentada ao módulo de membranas, realizando seu primeiro tratamento, em seguida sofre compressão. A corrente de retentado (“GN (2)”) e contém ainda 7% do CO_2 total alimentado, sendo encaminhada para processo AQE-MEA. “GN (2)” alimenta à coluna ‘Absorvedora’ pelo fundo, e contatada em contra-corrente com a corrente de solvente pobre em CO_2 (“MEA”). Pelo topo da coluna, tem-se a saída do gás tratado (“GNpobre”) e com a quantidade de CO_2 exigida pela ANP.

Como produto da parte inferior da coluna, tem-se a corrente de solução aquosa de monoetanolamina (MEA) rica em CO_2 (‘MEA Rica’). Assim como o processo AQE-MEA, há integração térmica e redução de pressão antes de alimentada à *Stripper*. A corrente “CO_2” (topo da *Stripper*) é direcionada a vaso *flash,* separando-se a fração líquida que é misturada com a corrente de fundo da *Stripper* (“8”, saída de trocador de calor integração energética com a corrente ‘MEA Rica (2)’). Como produto do topo do vaso, tem-se a corrente de

CO_2 (“CO2 final”), que seguirá para a etapa de compressão e troca térmica, tornando-a apta para exportação.

Neste processo, o CO_2 que permeou pelo módulo de membranas é adicionado à corrente de CO2 produzida pelo processo AQE-MEA. Esta corrente também será submetida a etapa de compressão e troca térmica para ser adequada as condições requeridas.

As Figuras 37 e 38 apresentam o processo PM+AQE-MEA para 25% e 30% de CO_2 na carga, respectivamente.

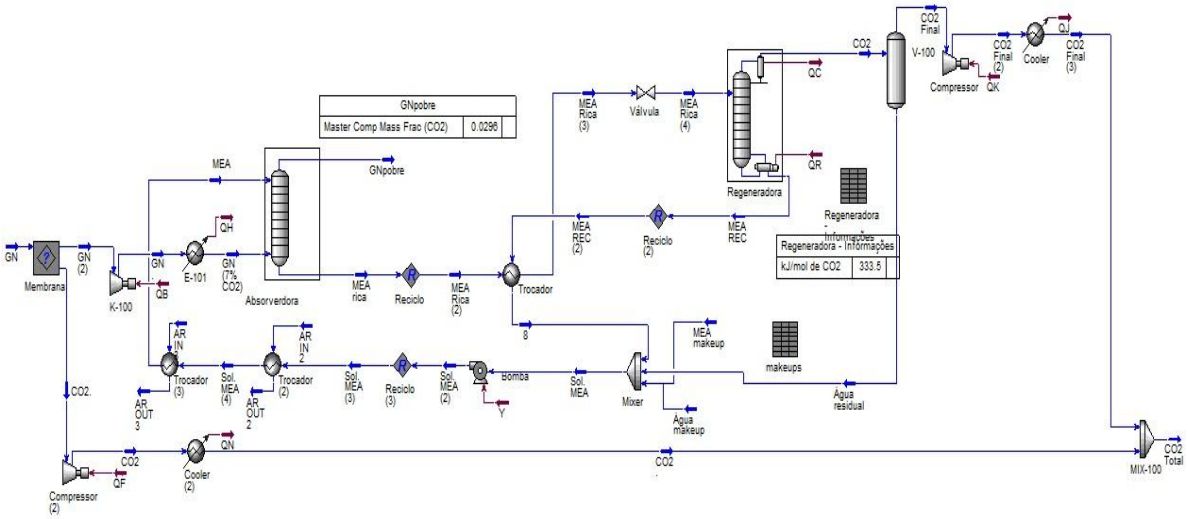

Figura 37. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida PM + AQE-MEA: Permeação em Membranas (PM) seguida AQE com solução aquosa de monoetanolamina (MEA), GN com 25% de CO_2.

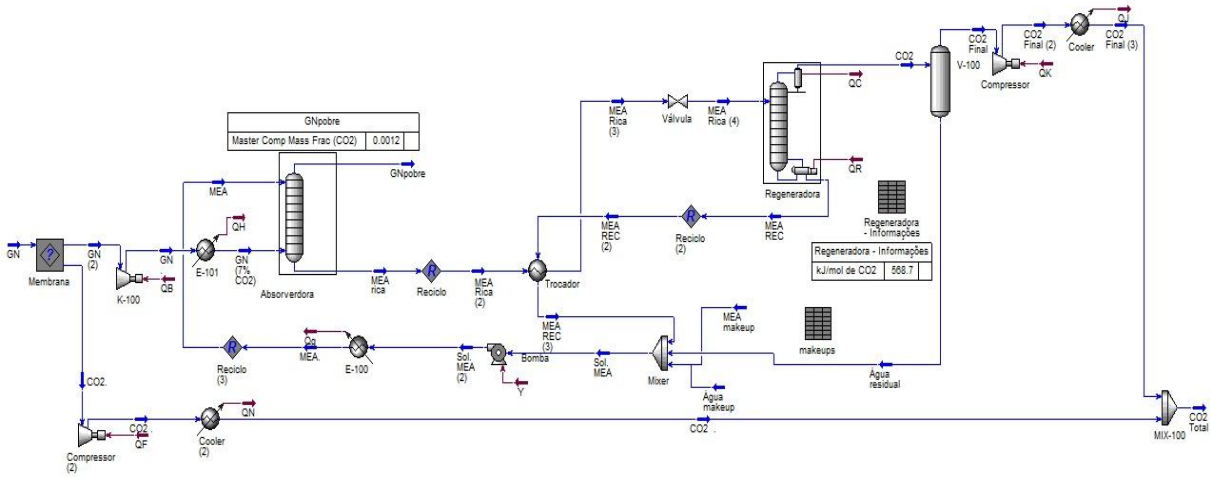

Figura 38. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida PM + AQE-MEA: Permeação em Membranas (PM) seguida AQE com solução aquosa de monoetanolamina (MEA), GN com 30% de CO_2.

Na Figura 39, encontra-se o fluxograma de simulação para os processos pela metodologia híbrida com absorção física e permeação por membrana (AF-CP + PM). Configuração exatamente idêntica foram empregadas para 25% e 30%.

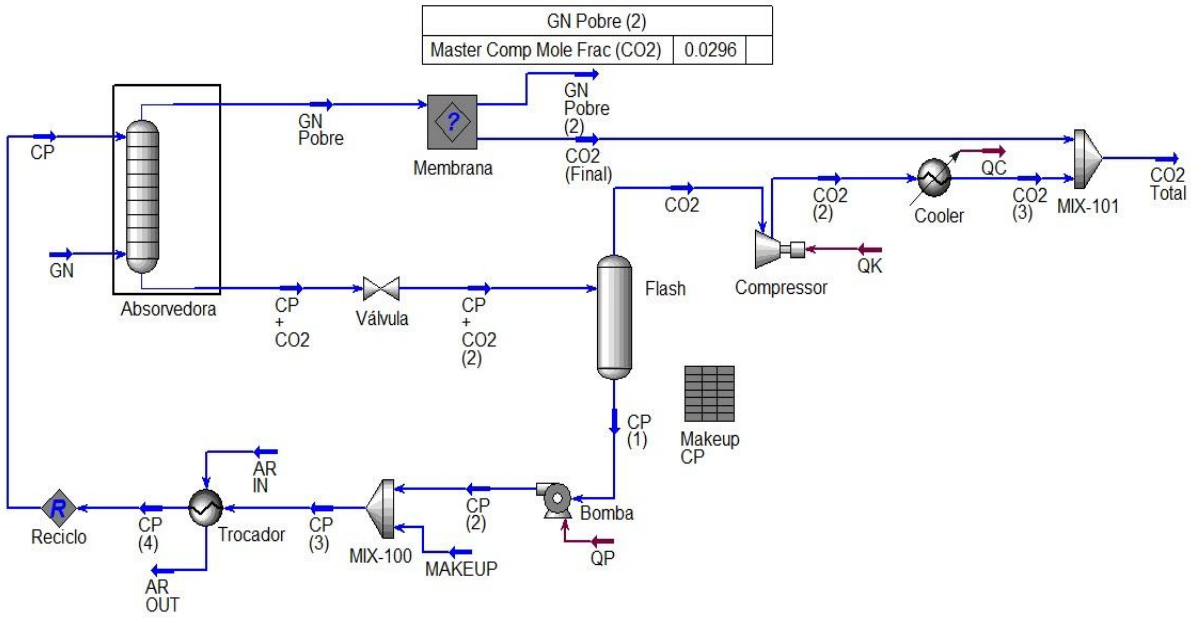

Figura 39. Fluxograma de simulação do processo de captura de CO_2 por metodologia híbrida: Absorção Física com Carbonato de Propileno (CP) conjugada a Permeação em Membranas (PM) empregado para tratamento de GN com 20%, 25% e 30% de CO_2.

O gás natural rico em CO_2 (“GN”) é alimentada ao processo AF-CP em contra-corrente com a solução de solvente pobre em CO_2 (‘CP’). A corrente de topo da “Absorvedora” (“GNPobre”) segue para o processo PM, enquanto a corrente de fundo da ‘Absorvedora’ seguirá para a etapa de separação do gás ácido do solvente em questão. Pelo fundo da coluna, tem-se a corrente “CP+CO2” com o CO_2 capturado na etapa de absorção, que, após expandida (“Valvula”) segue para vaso “Flash”, que promove a separação líquido-vapor. Pelo topo do vaso, tem-se corrente “CO_2”, que segue para a etapa de compressão e resfriamento, sendo somada à corrente de permeado da seção PM, para exportação. Pelo fundo do vaso, temos a saída da corrente de solvente recuperado que retornará ao processo.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS

As 24 simulações realizadas para as 8 (oito) tecnologias avaliadas são a base para avaliação comparativa entre os processos - em bases energéticas, econômicas e ambientais. O capítulo apresenta as análises energética e ambientais, enquanto a análise econômica é apresentada no capítulo 5.

4.1. Análise energética

A eficiência energética é verificada em termos de consumos de energia mecânica e térmica, com esta última é dividida em carga térmica de aquecimento (refervedores). A carga térmica trocadores de integração não é computada pois não representam consumo de energia. Não são contabilizados os valores energéticos consumidos pelo equipamento *cooler* devido à utilização de água do mar para promover o resfriamento. Em paralelo, encontram-se reportadas as perdas de metano, etano e CO_2. Nas Tabelas 15 a 17, marca-se em vermelho o pior processo para um dado critério de desempenho, e o melhor recebe a cor verde. Os desempenhos são normalizados em cada categoria pela Equação 10.

$$DTC = \frac{(VDTC - VMínDC)}{(VMáxDC - VMínDC)}\ x\ 100 \qquad (10)$$

onde:

- DTC = Desempenho da Tecnologia na Categoria
- VDTC = Valor do Desempenho da Tecnologia na Categoria
- VMínDC = Valor Mínimo de Desempenho na Categoria
- VMáxDC = Valor Máximo de Desempenho na Categoria

A pontuação de uma tecnologia é obtida somando-se os seus Desempenhos Normalizados em todas as categorias. Quanto maior a pontuação obtida, menos sustentável é a tecnologia (mais intensa em energia mecânica, térmica e/ou emissões). A avaliação alcançada é que a tecnologia com melhor desempenho energético é a tecnologia de permeação por membranas.

Tabela 15. Dados obtidos a partir das simulações realizadas: consumo energético, perdas dos principais compostos e emissões compreendidas (GN, 20% CO_2).

	Absorção Química				Absorção Física	Tecnologias Híbridas		Permeação em Membranas
	MEA	DEA	MEA + MDEA	DEA + MDEA	Carbonato de Propileno	Carbonato de Propileno + Permeação em Membranas	MEA + Permeação em Membranas	
Energia Térmica (MJ/N.m³)	1,79	0,68	2,75	1,22	0,09	0,02	1,30	-
Energia Mecânica (MJ/N.m³)	4.12E+00	4.67E+00	6.19E+00	4,90E-02	6,88E-02	5,59E-02	4.13E+00	-
Perda de CH_4 (kgmol/N.m³/h)	1,69E-04	1,58E-04	1,92E-04	7,19E-05	3,28E-02	2,38E-02	1,04E-03	1,45E-03
Perda de C_2H_6 (kgmol/N.m³/h)	4,33E-02	4,33E-02	4,38E-02	4,41E-02	4,06E-02	4,05E-02	4,33E-02	4,00E-02
Perda de CO_2 (kgmol/N.m³/h)	2,08E-04	1,95E-04	2,21E-04	8,77E-05	1,03E-02	9,99E-03	4,01E-03	6,69E-03

Na Tabela 15, os processos que geraram as menores emissões (pontuados em verde) foram:

- **Energia Térmica:** AF: ‘PM’;
- **Energia Mecânica:** AF: ‘PM’;
- **Perda de Metano:** AQE: ‘DEA+MDEA’;
- **Perda de Etano:** AF: ‘PM’;
- **Perda de Dióxido de Carbono:** AQE: ‘DEA+MDEA’.

Quanto aos processos que geraram maiores perdas nas classificações propostas (pontuados em vermelho), têm-se:

- **Energia Térmica:** AQE: ‘MEA+MDEA’;
- **Energia Mecânica:** AQE: ‘MEA+MDEA’;
- **Perda de Metano:** AFO: ‘CP’
- **Perda de Etano:** AQE: ‘MEA+MDEA’;
- **Perda de Dióxido de Carbono:** AQE: ‘DEA’.

Tabela 16. Dados obtidos a partir das simulações realizadas: consumo energético, perdas dos principais compostos e emissões compreendidas (GN, 25% CO_2).

	Absorção Química				Absorção Física	Tecnologias Híbridas		
	MEA	**DEA**	**MEA + MDEA**	**DEA + MDEA**	**Carbonato de Propileno**	**Carbonato de Propileno + Permeação em Membranas**	**MEA + Permeação em Membranas**	**Permeação em Membranas**
Energia Térmica (MJ/N.m³)	0.36	1.29	0.61	2.72	0	0	1.21	-
Energia Mecânica (MJ/N.m³)	1.13 E-02	9.61E-03	5.78E-02	4.88E-02	6.55E-02	1.10E-01	2.69E-02	-
Perda de CH_4 (kgmol/N.m³/h)	7.31 E-03	1.06E-03	5.20E-04	9.24E-05	9.89E-03	1.09E-02	4.47E-03	7.32E-03
Perda de C_2H_6 (kgmol/N.m³/h)	6.54 E-04	8.59E-05	4.25E-05	7.51E-05	3.24E-04	2.59E-04	1.16E-03	1.60E-03
Perda de CO_2 (kgmol/N.m³/h)	4.43 E-03	4.04E-02	4.06E-02	4.18E-02	4.16E-03	4.18E-02	4.32E-03	4.12E-02

Na Tabela 16, os processos que geraram as menores emissões (pontuados em verde) estão descritos abaixo:

- **Energia Térmica:** AF: ‘PM’;
- **Energia Mecânica:** AF: ‘PM’;
- **Perda de Metano:** AQE: ‘DEA+MDEA’;
- **Perda de Etano:** AQE: ‘DEA’;
- **Perda de Dióxido de Carbono:** AQE: ‘MEA’.

Quanto aos processos que geraram maiores perdas nas classificações propostas (pontuados em vermelho), são:

- **Energia Térmica:** AQE: ‘DEA+MDEA’;
- **Energia Mecânica:** Híbrido 1: ‘CP+PM’;
- **Perda de Metano:** Híbrido 1: ‘CP+PM’;
- **Perda de Etano:** Híbrido 2: ‘MEA+PM’;
- **Perda de Dióxido de Carbono:** AQE: ‘DEA’.

Tabela 17. Dados obtidos a partir das simulações realizadas: consumo energético, perdas dos principais compostos e emissões compreendidas (GN, 30% CO_2).

	Absorção Química				Absorção Física	Tecnologias Híbridas		
	MEA	**DEA**	**MEA + MDEA**	**DEA + MDEA**	**Carbonato de Propileno**	**Carbonato de Propileno + Permeação em Membranas**	**MEA + Permeação em Membranas**	**Permeação em Membranas**
Energia Térmica (MJ/N.m³)	0.4	0.42	0.49	0.81	0	0.01	0.35	-
Energia Mecânica (MJ/N.m³)	1.27E-04	3.46E-04	3.86E-04	4.84E-05	6.68E-04	5.96E-04	0	-
Perda de CH_4 (kgmol/N.m³/h)	7.51E-04	1.18E-04	1.06E-04	7.92E-05	8.97E-03	1.00E-04	4.67E-03	6.86E-03
Perda de C_2H_6 (kgmol/N.m³/h)	7.60E-05	1.10E-04	1.04E-05	7.39E-05	3.43E-05	2.63E-05	1.31E-04	1.74E-04
Perda de CO_2 (kgmol/N.m³/h)	6.66E-02	6.04E-02	6.67E-02	6.29E-03	6.32E-02	6.38E-02	6.69E-02	6.30E-03

Os processos que geraram as menores emissões (pontuados em verde) estão descritos abaixo:

- **Energia Térmica:** Híbrido 1: ‘CP+PM’;
- **Energia Mecânica:** AQE: ‘DEA+MDEA’;
- **Perda de Metano:** AQE: ‘MEA’;
- **Perda de Etano:** AQE: ‘MEA’;
- **Perda de Dióxido de Carbono:** AF: ‘PM’.

Quanto aos processos que geraram maiores perdas nas classificações propostas (pontuados em vermelho), são listados abaixo:

- **Energia Térmica:** AQE: ‘DEA+MDEA’;
- **Energia Mecânica:** AQE: ‘MEA’;
- **Perda de Metano:** Híbrido 2: ‘MEA+PM’;
- **Perda de Etano:** AQE: ‘DEA’;
- **Perda de Dióxido de Carbono:** AQE: ‘DEA’.

Nas Tabelas 18 a 20, são apresentadas as classificações dos processos avaliados onde foram marcados em verde o processo com menor impacto ao meio ambiente e em vermelho o de maior impacto. Nestas, os diversos indicadores, normalizados pela Equação 10, são somados, e utilizados para avaliar o desempenho global.

Tabela 18. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 20% CO_2).

	Absorção Química				Absorção Física	Tecnologias Híbridas		Permeação em Membranas
	MEA	DEA	MEA + MDEA	DEA + MDEA	Carbonato de Propileno	Carbonato de Propileno + Permeação em Membranas	MEA + Permeação em Membranas	
Energia Térmica (MJ/N.m³)	65	25	100	44	3	1	47	0
Energia Mecânica (MJ/N.m³)	67	75	100	1	1	1	67	0
Perda de CH_4 (kgmol/N.m³/h)	0	0	0	0	100	73	3	4
Perda de C_2H_6 (kgmol/N.m³/h)	87	87	100	108	16	13	87	0
Perda de CO_2 (kgmol/N.m³/h)	1	1	1	0	100	97	38	65
Total	**220**	**188**	**302**	**153**	**220**	**184**	**242**	**69**
Classificação	**5**	**4**	**7**	**2**	**5**	**3**	**6**	**1**

Tabela 19. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 25% CO_2).

	Absorção Química				Absorção Física	Tecnologias Híbridas		Permeação em Membranas
	MEA	DEA	MEA + MDEA	DEA + MDEA	Carbonato de Propileno	Carbonato de Propileno + Permeação em Membranas	MEA + Permeação em Membranas	
Energia Térmica (MJ/N.m³)	59	47	100	446	0	0	44	0
Energia Mecânica (MJ/N.m³)	20	17	100	84	113	190	47	0
Perda de CH_4 (kgmol/N.m³/h)	22	10	4	0	100	110	45	74
Perda de C_2H_6 (kgmol/N.m³/h)	61	97	100	98	82	86	28	0
Perda de CO_2 (kgmol/N.m³/h)	99	4	3	0	100	0	100	2
Total	**261**	**174**	**308**	**628**	**395**	**387**	**263**	**75**
Classificação	**3**	**2**	**5**	**8**	**7**	**6**	**4**	**1**

Tabela 20. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 30% CO_2).

	Absorção Química				Absorção Física	Tecnologias Híbridas		Permeação em Membranas
	MEA	DEA	MEA + MDEA	DEA + MDEA	Carbonato de Propileno	Carbonato de Propileno + Permeação em Membranas	MEA + Permeação em Membranas	
Energia Térmica (MJ/N.m³)	82	86	100	165	0	2	71	0
Energia Mecânica (MJ/N.m³)	33	90	100	13	173	154	0	0
Perda de CH_4 (kgmol/N.m³/h)	8	0	54	0	100	0	52	76

Tabela 20. Classificação das tecnologias avaliadas (GN, 30% CO_2).

Perda de C_2H_6 (kgmol/N.m³/h)	60	39	100	61	85	90	26	0
Perda de CO_2 (kgmol/N.m³/h)	106	95	106	0	100	101	0	0
Total	**288**	**310**	**461**	**239**	**458**	**348**	**150**	**76**
Classificação	**4**	**5**	**8**	**3**	**7**	**6**	**2**	**1**

Os resultados desta avaliação (energia e emissões) indicam que o processo de absorção física por permeação por membranas apresentou o melhor desempenho, demonstrando ser o processo com menor potencial de agressão ao meio ambiente, diferentemente dos processos de absorção química com aminas (soluções combinadas, a saber, 'MEA+MDEA' e 'DEA+MDEA'), onde houve pontuação negativa em todas as tabelas confeccionadas, tornando-o a tecnologia com pior desempenho da análise.

4.2. Análise Ambiental

O algoritmo WAR foi empregado, nas 24 simulações realizadas, para avaliação de desempenho ambiental. Em sequência, encontram-se os gráficos para cada categoria (Figuras 41 a 52) (e Tabelas 21 a 32). Observa-se a diferença do indicador PCOP quando comparado aos demais indicadores. O PCOP informa sobre o potencial de formação de poluição a partir de um determinado processo. Como indicado pela análise energética e de fluxos emitidos (seção 4.1), os processos de absorção química com etanolaminas (AQE) demonstram maior potencial de impacto ambiental quando comparado aos processos de absorção física (AF), por exemplo.

Entre os demais indicadores apresentados, torna-se importante destacar o indicador AP. Mesmo reportando pequena contribuição no cômputo de emissões, indica potencial de formação de chuva ácida dos processos AQE, sendo observado nas tabelas de 21 a 32. Assim, sob esta análise, os processos de absorção física (AF) ou híbrido com carbonato de propileno tornam-se os mais indicados por emitirem menor quantidade de poluentes.

Nas Tabelas em 21, 25 e 25 (PEI de saída, PEI/h), os processos que geraram os menores impactos (pontuados em verde) e os mais ofensivos segundo as categorias descritas (pontuados em vermelho), são respectivamente:

- **AQF:** ‘CP’, ‘PM’ e Híbrido 1: ‘CP+PM’;
- **AQE:** ‘MEA’, ‘DEA’, ‘MEA+MDEA’, ‘DEA+MDEA’ e ‘MEA+PM’;

Nas Tabelas 18, 22 e 26 (PEI de saída, PEI/h), os processos que geraram os menores impactos (pontuados em verde) e os mais ofensivos segundo as categorias descritas (pontuados em vermelho), são respectivamente:

- **AQE:** ‘MEA’, ‘DEA’, ‘MEA+MDEA’; **AF:** ‘CP’ e PM; **Híbrido 1:** ‘CP+PM’.
- **AQE:** ‘MEA+PM’ e ‘DEA+MDEA’; **AF:** ‘CP’.
- Observa-se que com o aumento da fração de CO_2 na corrente de gás natural, os processos sofreram aumento nos índices de GWP, mais processos pontuaram nesta categoria.

Nas Tabelas 19, 23 e 27 (PEI de saída, PEI/h), os processos que geraram os menores impactos (pontuados em verde) e os mais ofensivos segundo as categorias descritas (pontuados em vermelho), são respectivamente:

- **AQE:** ‘MEA’ e ‘DEA’.
- **Energia Mecânica:** AQE: ‘DEA+MDEA’;

Nas Tabelas 20, 24 e 28, (PEI de saída, PEI/h), os processos que geraram os menores impactos (pontuados em verde) e os mais ofensivos segundo as categorias descritas (pontuados em vermelho), são respectivamente:

- **AQE:** ‘MEA’ e ‘DEA’.
- **Energia Mecânica:** AQE: ‘DEA+MDEA’;

Tabela 21. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	2.24E+02	4.90E+01	2.24E+02	1.46E+00	1.51E+01	2.71E-05	2.63E+03	7.39E+01	3.21E+03
DEA	7.41E+02	1.67E+02	7.41E+02	8.40E-01	1.06E+01	1.02E-05	1.02E+03	2.80E+01	2.71E+03
MEA+MDEA	3.73E+02	5.70E+01	3.73E+02	2.27E+00	1.90E+01	4.16E-05	3.06E+03	1.14E+02	3.99E+03
DEA+MDEA	7.84E+02	1.54E+02	7.84E+02	1.28E+00	1.28E+01	1.85E-05	9.44E+02	5.05E+01	2.73E+03
CP	6.64E+01	5.33E-01	6.64E+01	3.76E+00	8.33E+00	1.37E-06	4.57E+02	3.75E+00	6.06E+02
PM	0.00E+00	5.27E-01	0.00E+00	0.00E+00	7.91E+00	0.00E+00	1.51E+01	0.00E+00	2.35E+01
MEA+PM	2.24E+02	4.90E+01	2.24E+02	2.45E-01	8.12E+00	2.57E-07	2.62E+03	7.01E-01	3.13E+03
CP + PM	3.83E+01	5.31E-01	3.83E+01	2.21E+00	8.40E+00	1.76E-06	2.70E+02	4.80E+00	3.62E+02

Tabela 22. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	-9.81E-02	-4.91E-03	-9.81E-02	1.23E+00	7.20E+00	2.71E-05	-1.19E+00	7.39E+01	8.10E+01
DEA	1.05E+01	2.37E+00	1.05E+01	4.71E-01	2.73E+00	1.02E-05	1.43E+01	2.80E+01	6.88E+01
MEA+MDEA	-1.98E+01	-2.98E+00	-1.98E+01	1.87E+00	1.11E+01	4.16E-05	-1.62E+02	1.14E+02	-7.83E+01
DEA+MDEA	-2.93E+01	-5.64E+00	-2.93E+01	8.24E-01	4.87E+00	1.85E-05	-3.42E+01	5.05E+01	-4.22E+01
CP	-9.42E-01	6.29E-03	-9.42E-01	9.92E-03	4.16E-01	1.37E-06	-4.78E+00	3.75E+00	-2.48E+00
PM	0.00E+00	-3.93E-04	0.00E+00	0.00E+00	-6.04E-03	0.00E+00	-7.09E-03	0.00E+00	-1.35E-02
MEA+PM	-6.31E+00	-1.35E+00	-6.31E+00	5.08E-03	2.07E-01	2.57E-07	-7.35E+01	7.01E-01	-8.66E+01
CP + PM	-5.66E-01	3.83E-03	-5.66E-01	4.84E-02	4.92E-01	1.76E-06	-2.86E+00	4.80E+00	1.36E+00

Tabela 23. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) – Gás Natural com 20% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	1.50E-01	3.28E-02	1.50E-01	9.80E-04	1.01E-02	1.81E-08	1.76E+00	4.95E-02	2.15E+00
DEA	4.95E-01	1.11E-01	4.95E-01	5.61E-04	7.10E-03	6.83E-09	6.83E-01	1.87E-02	1.81E+00
MEA+MDEA	2.51E-01	3.83E-02	2.51E-01	1.52E-03	1.28E-02	2.80E-08	2.06E+00	7.64E-02	2.69E+00
DEA+MDEA	5.26E-01	1.03E-01	5.26E-01	8.58E-04	8.58E-03	1.24E-08	6.33E-01	3.39E-02	1.83E+00
CP	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A
PM	0.00E+00	4.03E-04	0.00E+00	0.00E+00	6.05E-03	0.00E+00	1.15E-02	0.00E+00	1.80E-02
MEA+PM	1.63E-01	3.58E-02	1.63E-01	1.79E-04	5.93E-03	1.87E-10	1.92E+00	5.12E-04	2.29E+00
CP + PM	3.31E-02	4.59E-04	3.31E-02	1.91E-03	7.27E-03	1.52E-09	2.33E-01	4.16E-03	3.13E-01

Tabela 24. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	-6.57E-05	-3.29E-06	-6.57E-05	8.23E-04	4.82E-03	1.81E-08	-7.96E-04	4.95E-02	5.42E-02
DEA	7.01E-03	1.58E-03	7.01E-03	3.14E-04	1.82E-03	6.83E-09	9.53E-03	1.87E-02	4.59E-02
MEA+MDEA	-1.33E-02	-2.01E-03	-1.33E-02	1.26E-03	7.46E-03	2.80E-08	-1.09E-01	7.64E-02	-5.27E-02
DEA+MDEA	-1.97E-02	-3.78E-03	-1.97E-02	5.53E-04	3.27E-03	1.24E-08	-2.29E-02	3.39E-02	-2.83E-02
CP	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A	N\A
PM	0.00E+00	-3.01E-07	0.00E+00	0.00E+00	-4.62E-06	0.00E+00	-5.42E-06	0.00E+00	-1.03E-05
MEA+PM	-4.60E-03	-9.85E-04	-4.60E-03	3.71E-06	1.51E-04	1.87E-10	-5.37E-02	5.12E-04	-6.32E-02
CP + PM	-4.90E-04	3.31E-06	-4.90E-04	4.18E-05	4.25E-04	1.52E-09	-2.47E-03	4.16E-03	1.17E-03

Tabela 25. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	6.05E+02	1.31E+02	6.05E+02	8.77E-01	9.10E+00	5.40E-06	7.06E+03	1.48E+01	8.43E+03
DEA	4.35E+02	9.82E+01	4.35E+02	1.30E+00	1.36E+01	2.37E-05	6.06E+02	6.48E+01	1.65E+03
MEA+MDEA	1.20E+02	1.87E+01	1.20E+02	5.84E-01	1.01E+01	1.02E-05	9.93E+02	2.78E+01	1.29E+03
DEA+MDEA	7.79E+02	1.53E+02	7.79E+02	2.43E+00	1.90E+01	4.38E-05	9.38E+02	1.20E+02	2.79E+03
CP	6.27E+01	5.00E-01	6.27E+01	3.59E+00	8.02E+00	2.17E-06	4.32E+02	5.94E+00	5.75E+02
CP + PM	4.08E+01	5.00E-01	4.08E+01	2.35E+00	7.89E+00	1.67E-06	2.86E+02	4.56E+00	3.83E+02
MEA + PM	2.24E+02	4.90E+01	2.24E+02	2.91E+00	2.31E+01	5.89E-05	2.63E+03	1.61E+02	3.31E+03
PM	0.00E+00	4.96E-01	0.00E+00	0.00E+00	7.41E+00	0.00E+00	1.47E+01	0.00E+00	2.26E+01

Tabela 26. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	-2.12E+01	-4.55E+00	-2.12E+01	2.23E-01	1.68E+00	5.40E-06	-2.47E+02	1.48E+01	-2.77E+02
DEA	-2.21E+00	-4.98E-01	-2.21E+00	1.08E+00	6.15E+00	2.37E-05	-3.00E+00	6.48E+01	6.41E+01
MEA+MDEA	-3.69E+01	-5.61E+00	-3.69E+01	4.25E-01	2.71E+00	1.02E-05	-3.03E+02	2.78E+01	-3.51E+02
DEA+MDEA	-4.94E+00	-8.60E-01	-4.94E+00	1.99E+00	1.16E+01	4.38E-05	-5.28E+00	1.20E+02	1.17E+02
CP	-7.43E-01	4.51E-03	-7.43E-01	5.74E-02	6.06E-01	2.17E-06	-3.96E+00	5.94E+00	1.16E+00
CP + PM	-6.51E-01	4.02E-03	-6.51E-01	3.97E-02	4.72E-01	1.67E-06	-3.45E+00	4.56E+00	3.25E-01
MEA + PM	2.44E+00	5.63E-01	2.44E+00	2.68E+00	1.57E+01	5.89E-05	2.84E+01	1.61E+02	2.13E+02
PM	0.00E+00	-2.06E-04	0.00E+00	0.00E+00	-3.36E-03	0.00E+00	4.50E-03	0.00E+00	9.33E-04

Tabela 27. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	4.40E-01	9.56E-02	4.40E-01	6.38E-04	6.62E-03	3.93E-09	5.14E+00	1.07E-02	6.13E+00
DEA	3.03E-01	6.83E-02	3.03E-01	9.02E-04	9.44E-03	1.65E-08	4.22E-01	4.51E-02	1.15E+00
MEA+MDEA	8.35E-02	1.30E-02	8.35E-02	4.06E-04	7.03E-03	7.07E-09	6.90E-01	1.93E-02	8.97E-01
DEA+MDEA	5.47E-01	1.08E-01	5.47E-01	1.71E-03	1.33E-02	3.08E-08	6.59E-01	8.41E-02	1.96E+00
CP	5.85E-02	4.67E-04	5.85E-02	3.35E-03	7.48E-03	2.03E-09	4.03E-01	5.54E-03	5.37E-01
CP + PM	3.89E-02	4.76E-04	3.89E-02	2.24E-03	7.51E-03	1.59E-09	2.73E-01	4.35E-03	3.65E-01
MEA + PM	1.76E-01	3.84E-02	1.76E-01	2.28E-03	1.81E-02	4.62E-08	2.06E+00	1.26E-01	2.60E+00
PM	0.00E+00	4.11E-04	0.00E+00	0.00E+00	6.14E-03	0.00E+00	1.22E-02	0.00E+00	1.87E-02

Tabela 28. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	-1.54E-02	-3.31E-03	-1.54E-02	1.63E-04	1.23E-03	3.93E-09	-1.79E-01	1.07E-02	-2.01E-01
DEA	-1.53E-03	-3.47E-04	-1.53E-03	7.49E-04	4.28E-03	1.65E-08	-2.09E-03	4.51E-02	4.46E-02
MEA+MDEA	-2.57E-02	-3.90E-03	-2.57E-02	2.95E-04	1.88E-03	7.07E-09	-2.10E-01	1.93E-02	-2.44E-01
DEA+MDEA	-3.47E-03	-6.04E-04	-3.47E-03	1.40E-03	8.12E-03	3.08E-08	-3.71E-03	8.41E-02	8.24E-02
CP	-6.93E-04	4.20E-06	-6.93E-04	5.36E-05	5.65E-04	2.03E-09	-3.70E-03	5.54E-03	1.08E-03
CP + PM	-6.20E-04	3.83E-06	-6.20E-04	3.78E-05	4.49E-04	1.59E-09	-3.29E-03	4.35E-03	3.09E-04
MEA + PM	1.91E-03	4.41E-04	1.91E-03	2.10E-03	1.23E-02	4.62E-08	2.22E-02	1.26E-01	1.67E-01
PM	0.00E+00	-1.71E-07	0.00E+00	0.00E+00	-2.78E-06	0.00E+00	3.72E-06	0.00E+00	7.73E-07

Tabela 29. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	6.07E+02	4.94E-01	6.07E+02	6.66E-01	8.74E+00	5.99E-06	1.43E+01	1.64E+01	1.25E+03
DEA	5.38E+02	1.21E+02	5.38E+02	5.60E-01	8.61E+00	6.33E-06	7.46E+02	1.73E+01	1.97E+03
MEA + MDEA	2.15E+02	4.75E-01	2.15E+02	4.97E-01	8.94E+00	7.42E-06	1.43E+01	2.03E+01	4.75E+02
DEA + MDEA	7.79E+02	1.53E+02	7.79E+02	9.94E-01	1.01E+01	1.23E-05	9.37E+02	3.35E+01	2.69E+03
CP	6.40E+01	4.69E-01	6.40E+01	3.57E+00	6.96E+00	2.32E-08	4.40E+02	6.35E-02	5.79E+02
CP + PM	4.08E+01	5.16E-01	4.08E+01	8.32E+00	4.21E+01	1.33E-04	2.85E+02	3.64E+02	7.82E+02
MEA + PM	1.26E+02	4.71E-01	1.26E+02	3.25E-01	8.37E+00	5.36E-06	1.43E+01	1.46E+01	2.91E+02
PM	0.00E+00	4.65E-01	0.00E+00	0.00E+00	6.91E+00	0.00E+00	1.42E+01	0.00E+00	2.16E+01

Tabela 30. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	-1.63E+01	2.89E-02	-1.63E+01	2.62E-01	1.83E+00	5.99E-06	6.13E-03	1.64E+01	-1.41E+01
DEA	-1.78E+01	-3.99E+00	-1.78E+01	2.79E-01	1.70E+00	6.33E-06	-2.42E+01	1.73E+01	-4.45E+01
MEA + MDEA	-7.23E+00	1.05E-02	-7.23E+00	3.32E-01	2.03E+00	7.42E-06	7.34E-03	2.03E+01	8.20E+00
DEA + MDEA	-1.18E+01	-2.21E+00	-1.18E+01	5.50E-01	3.23E+00	1.23E-05	-1.34E+01	3.35E+01	-1.94E+00
CP	-7.65E-01	3.96E-03	-7.65E-01	-4.15E-02	4.18E-02	2.32E-08	-4.08E+00	6.35E-02	-5.55E+00
CP + PM	-6.79E-01	5.10E-02	-6.79E-01	6.02E+00	3.51E+01	1.33E-04	-3.78E+00	3.64E+02	4.00E+02
MEA + PM	4.39E+00	6.00E-03	4.39E+00	2.46E-01	1.45E+00	5.36E-06	4.88E-03	1.46E+01	2.51E+01
PM	0.00E+00	-1.92E-04	0.00E+00	0.00E+00	-2.74E-03	0.00E+00	-1.41E-02	0.00E+00	-1.71E-02

Tabela 31. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	4.75E-01	3.86E-04	4.75E-01	5.20E-04	6.84E-03	4.69E-09	1.12E-02	1.28E-02	9.81E-01
DEA	3.97E-01	8.96E-02	3.97E-01	4.13E-04	6.36E-03	4.67E-09	5.51E-01	1.28E-02	1.45E+00
MEA+MDEA	1.65E-01	3.65E-04	1.65E-01	3.82E-04	6.87E-03	5.70E-09	1.10E-02	1.56E-02	3.65E-01
DEA + MDEA	5.85E-01	1.15E-01	5.85E-01	7.46E-04	7.61E-03	9.19E-09	7.03E-01	2.51E-02	2.02E+00
CP	6.52E-02	4.78E-04	6.52E-02	3.63E-03	7.09E-03	2.37E-11	4.48E-01	6.47E-05	5.90E-01
CP + PM	4.26E-02	5.39E-04	4.26E-02	8.69E-03	4.39E-02	1.39E-07	2.98E-01	3.80E-01	8.16E-01
MEA + PM	1.10E-01	4.10E-04	1.10E-01	2.83E-04	7.27E-03	4.66E-09	1.24E-02	1.27E-02	2.53E-01
PM	0.00E+00	4.19E-04	0.00E+00	0.00E+00	6.23E-03	0.00E+00	1.28E-02	0.00E+00	1.95E-02

Tabela 32. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2.

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	TOTAL
MEA	-1.27E-02	2.26E-05	-1.27E-02	2.05E-04	1.43E-03	4.69E-09	4.79E-06	1.28E-02	-1.10E-02
DEA	-1.31E-02	-2.95E-03	-1.31E-02	2.06E-04	1.25E-03	4.67E-09	-1.79E-02	1.28E-02	-3.29E-02
MEA+MDEA	-5.56E-03	8.08E-06	-5.56E-03	2.55E-04	1.56E-03	5.70E-09	5.64E-06	1.56E-02	6.30E-03
DEA + MDEA	-8.85E-03	-1.66E-03	-8.85E-03	4.13E-04	2.43E-03	9.19E-09	-1.01E-02	2.51E-02	-1.46E-03
CP	-7.79E-04	4.04E-06	-7.79E-04	-4.23E-05	4.26E-05	2.37E-11	-4.16E-03	6.47E-05	-5.65E-03
CP + PM	-7.09E-04	5.32E-05	-7.09E-04	6.28E-03	3.67E-02	1.39E-07	-3.94E-03	3.80E-01	4.18E-01
MEA + PM	3.82E-03	5.22E-06	3.82E-03	2.14E-04	1.26E-03	4.66E-09	4.24E-06	1.27E-02	2.19E-02
PM	0.00E+00	-1.73E-07	0.00E+00	0.00E+00	-2.47E-06	0.00E+00	-1.27E-05	0.00E+00	-1.54E-05

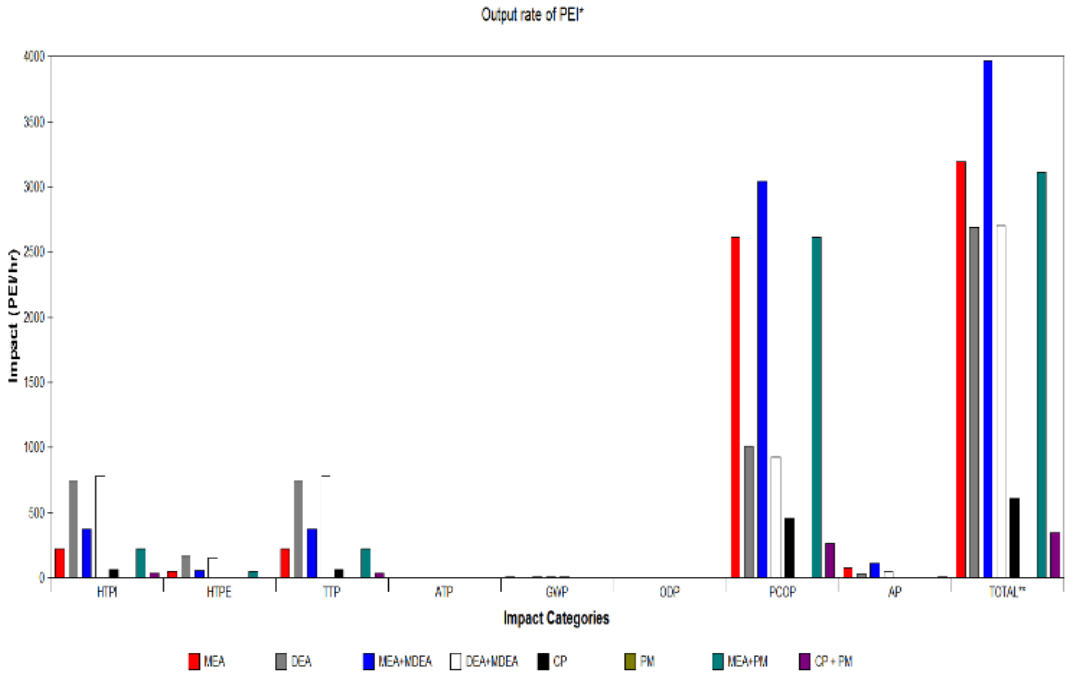

Figura 40. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2. Fonte: WAR.

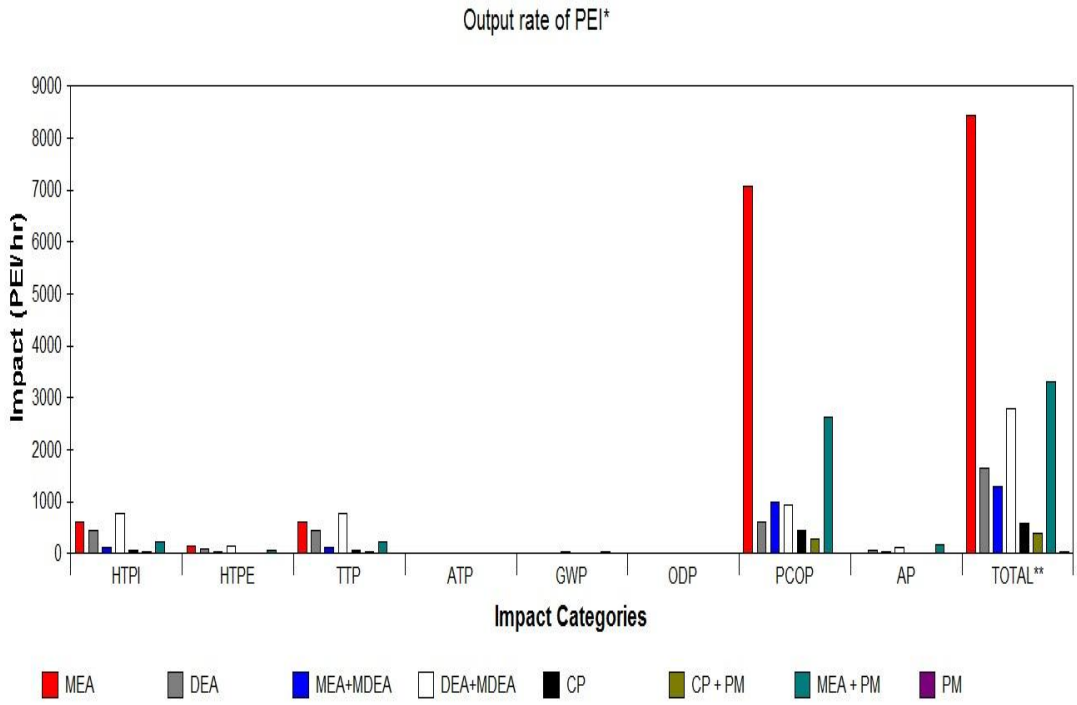

Figura 41. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2. Fonte: WAR.

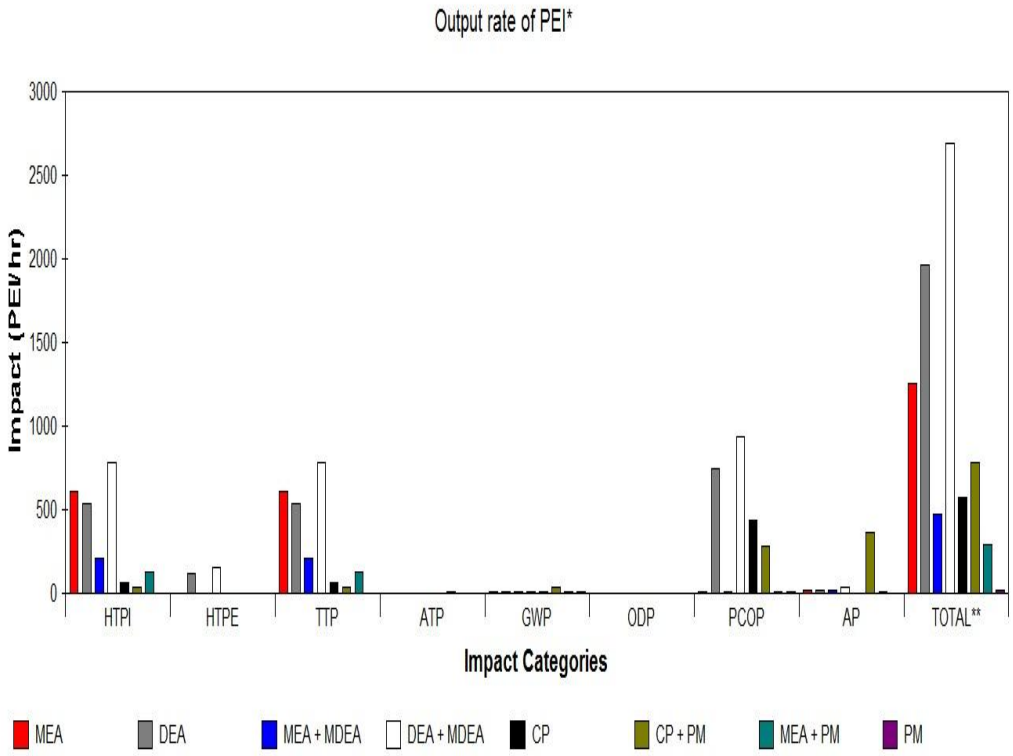

Figura 42. Taxa total do PEI de saída (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2. Fonte: WAR.

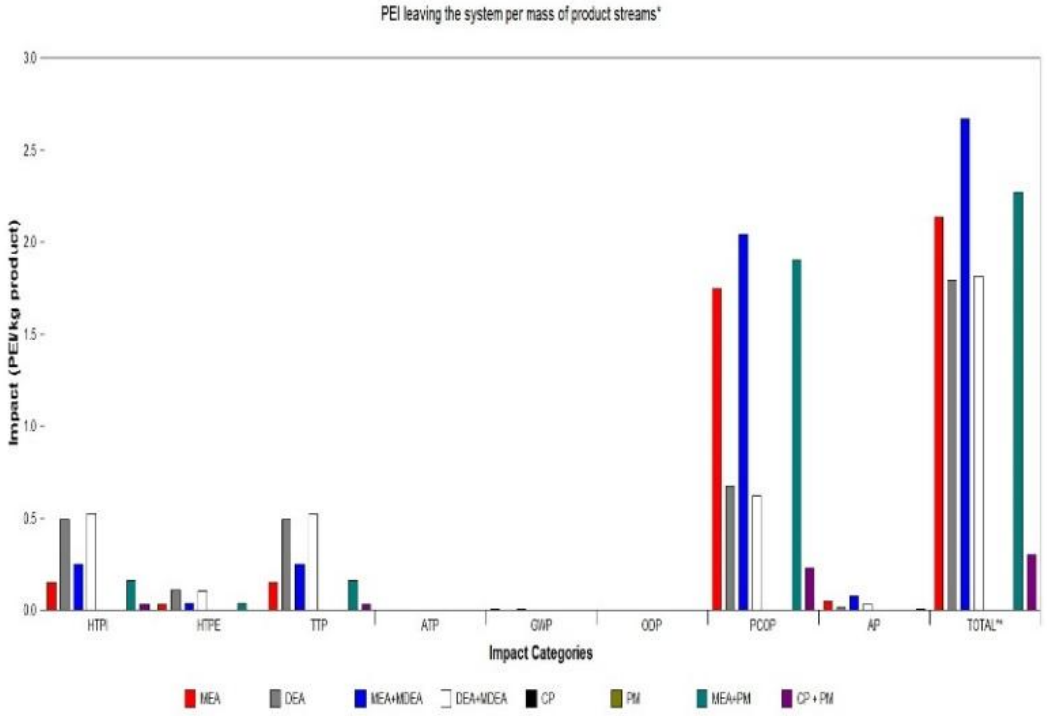

Figura 43. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2. Fonte: WAR.

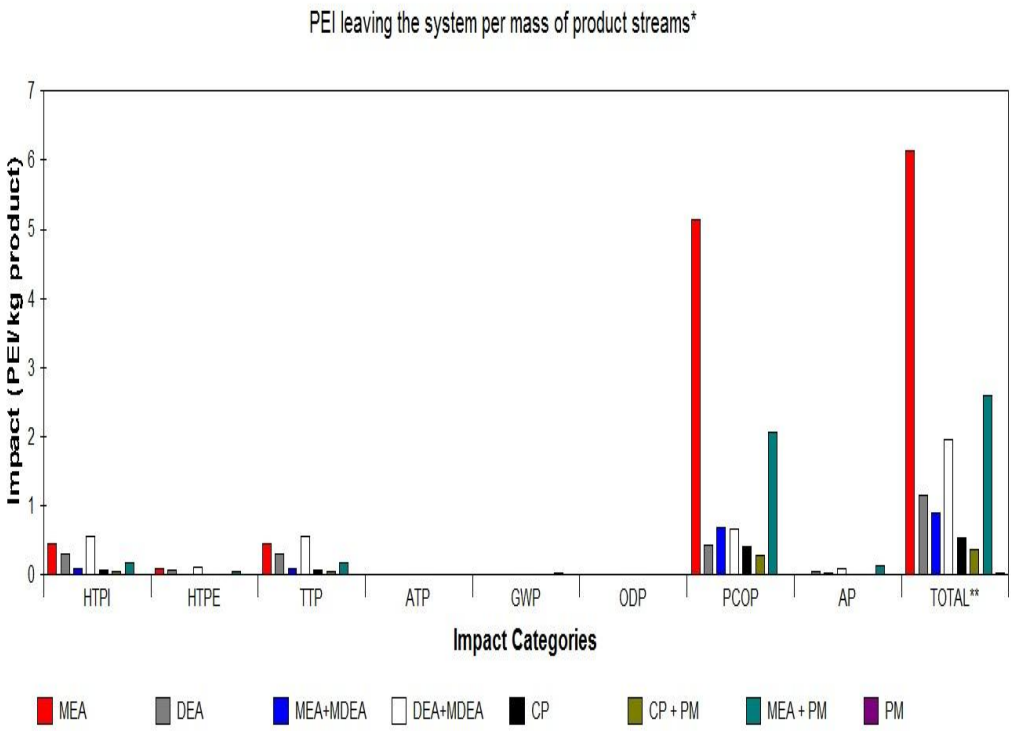

Figura 44. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2. Fonte: WAR.

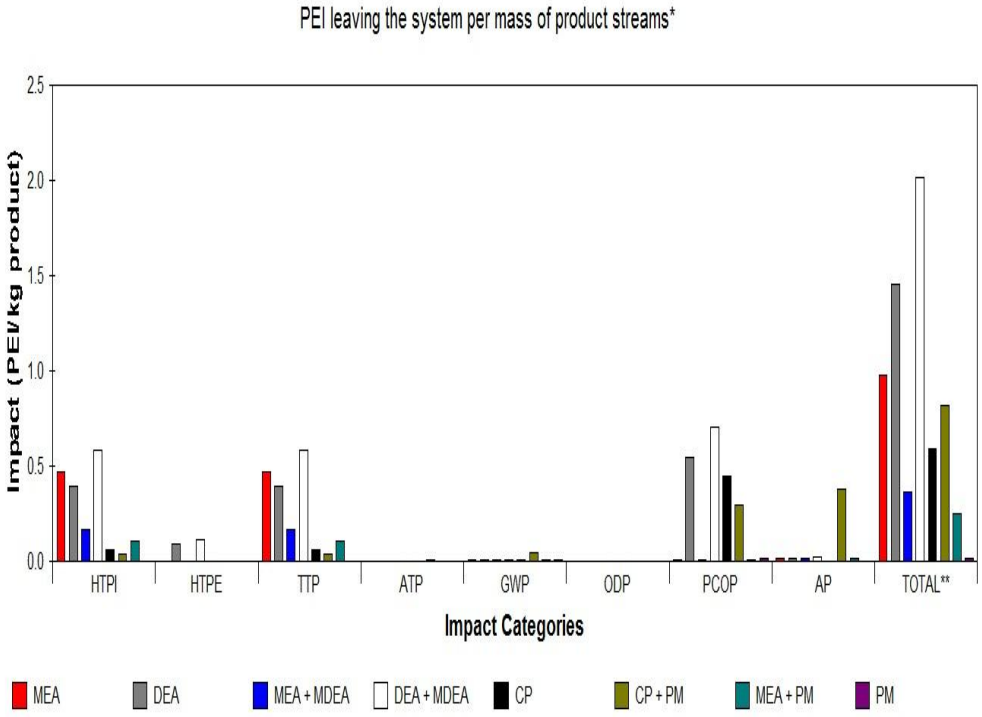

Figura 45. PEI total de saída por massa de produto (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2. Fonte: WAR.

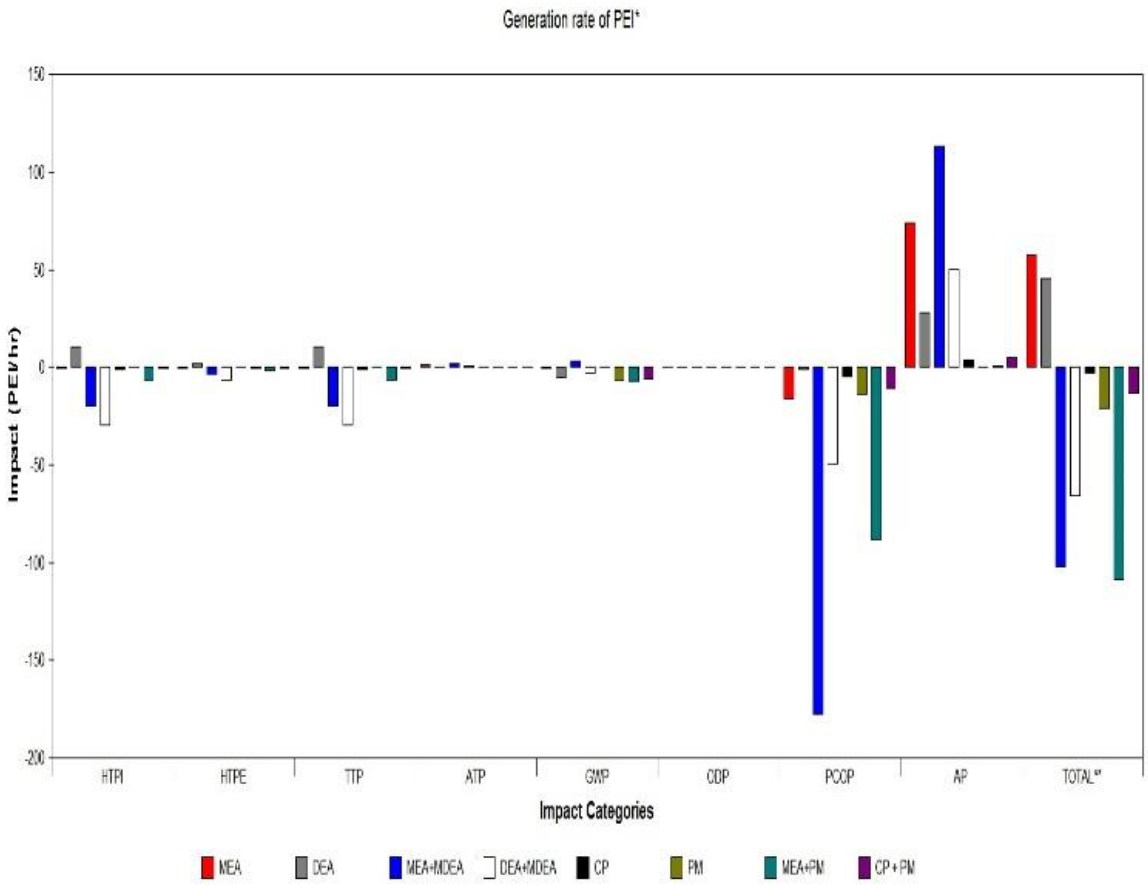

Figura 46. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 20% de CO_2. Fonte: WAR.

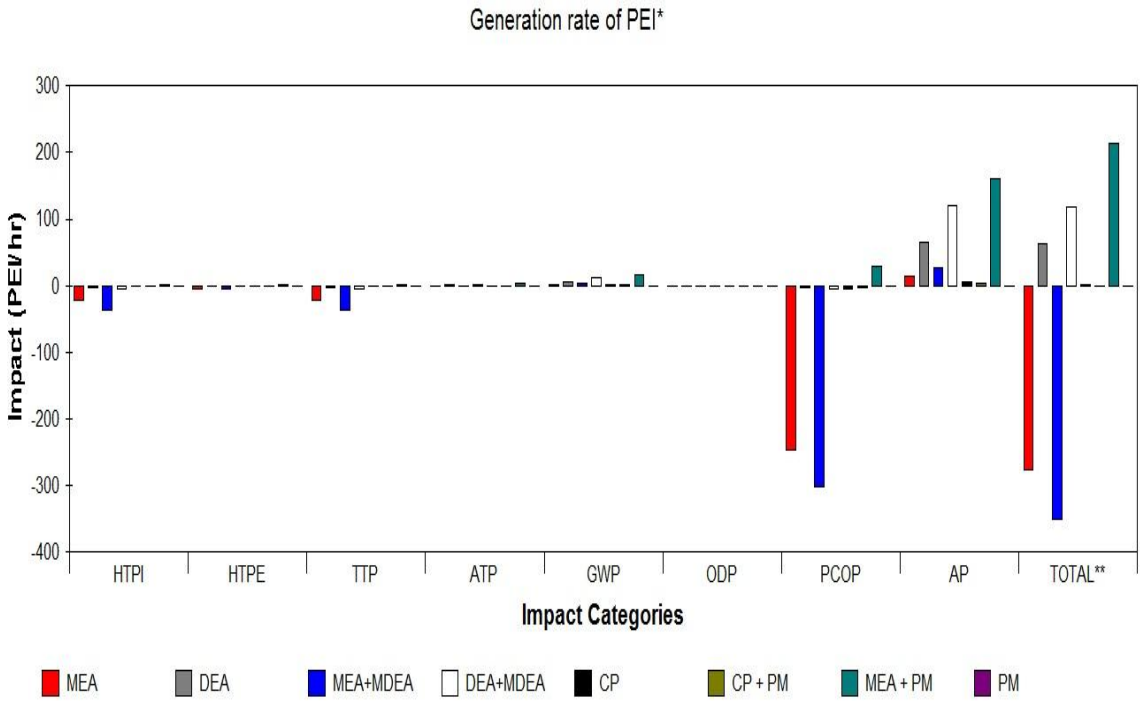

Figura 47. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 25% de CO_2. Fonte: WAR.

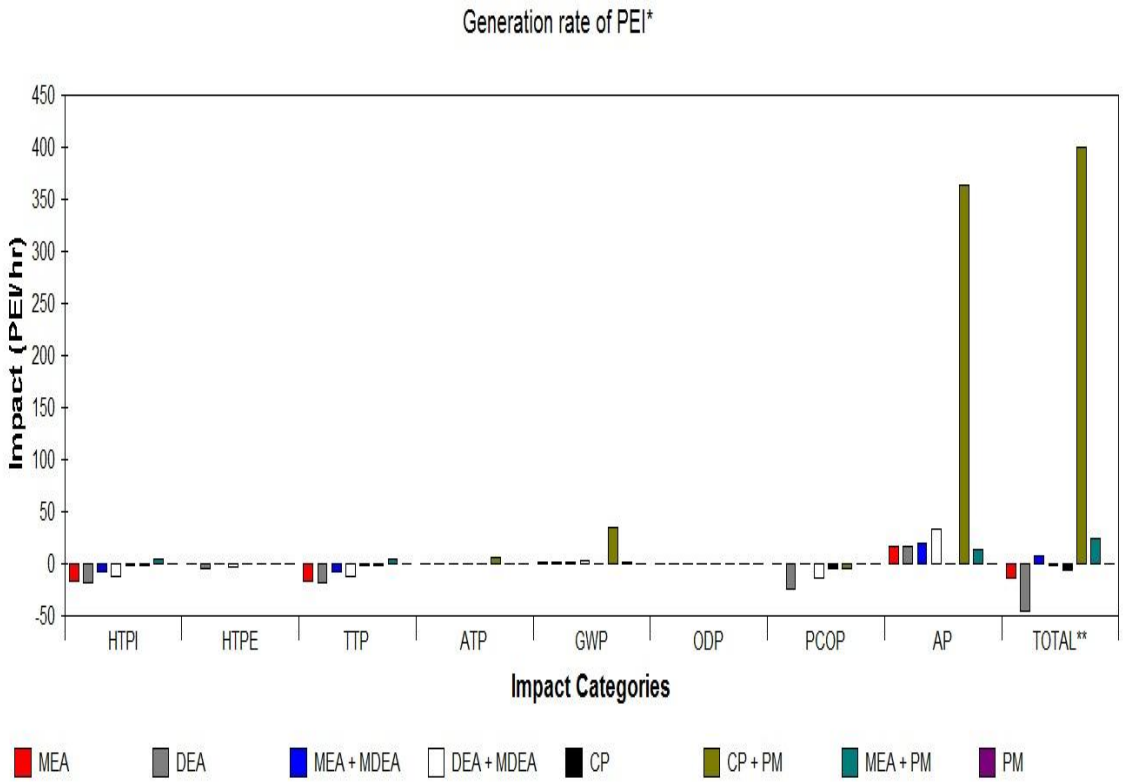

Figura 48. Taxa total de geração do PEI (PEI/h) – Gás Natural com 30% de CO_2**.** Fonte: WAR.

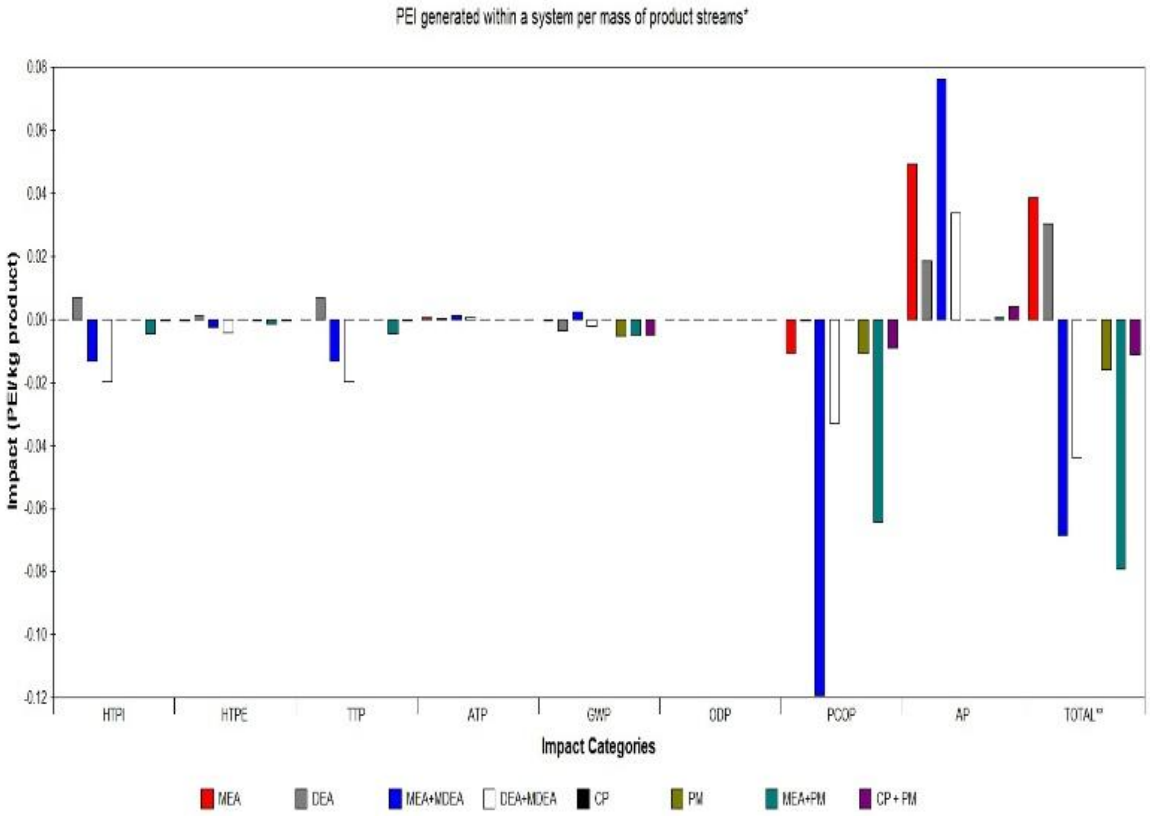

Figura 49. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 20% de CO_2. Fonte: WAR.

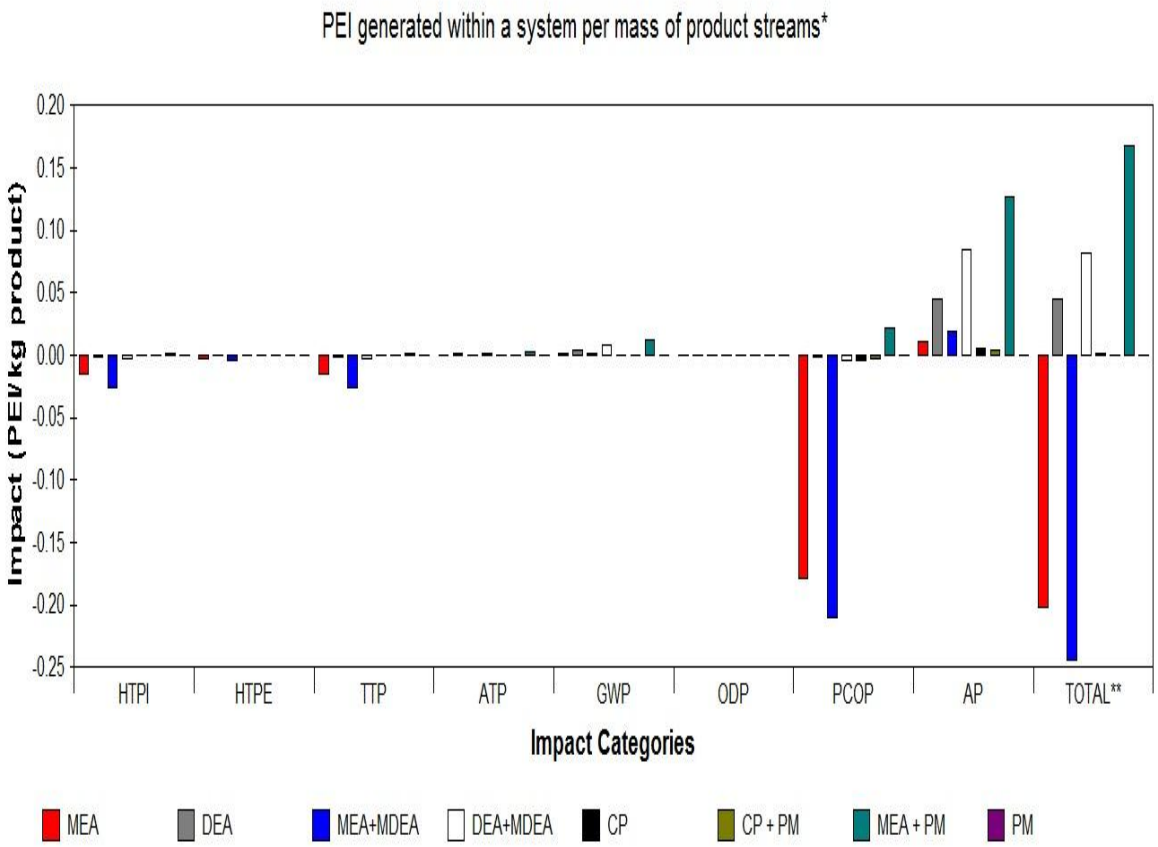

Figura 50. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 25% de CO_2. Fonte: WAR.

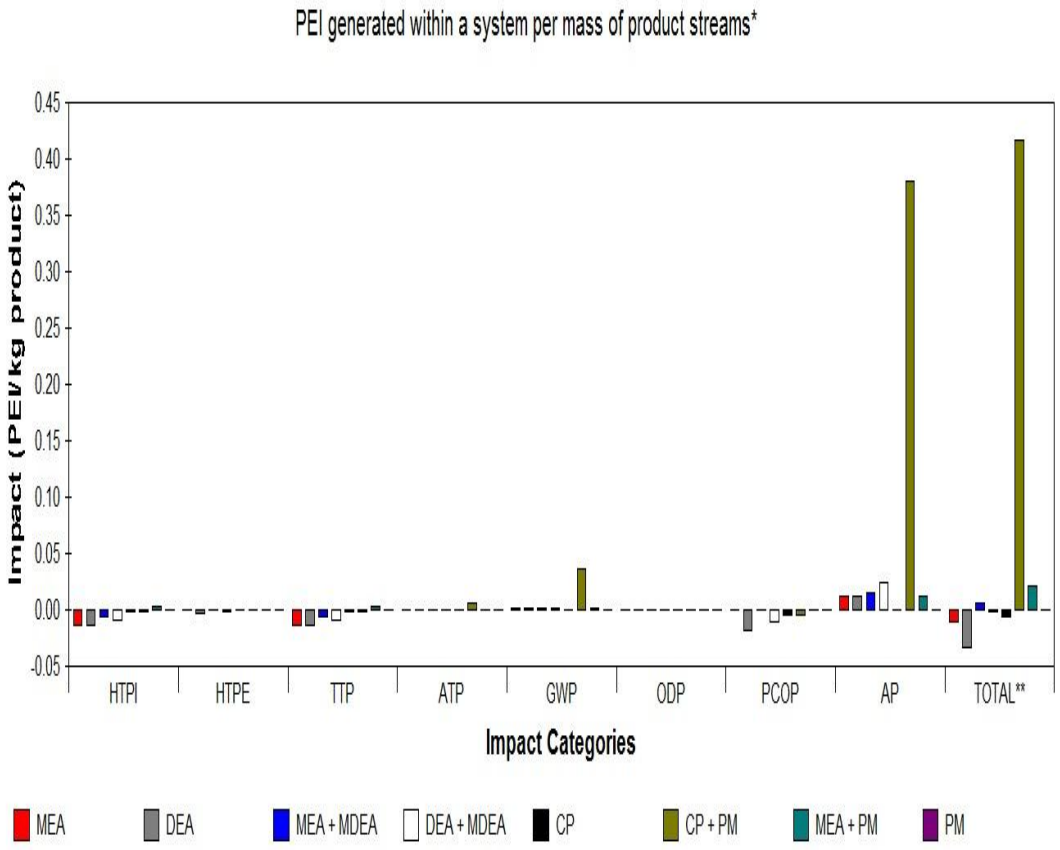

Figura 51. PEI total gerado dentro de um sistema por massa de produtos (PEI/kg produto) - Gás Natural com 30% de CO_2. Fonte: WAR.

CAPÍTULO 5 – AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Neste Capítulo, apresentam-se os resultados de avaliação econômica dos processos analisados com 20%, 25% e 30% de CO_2. Na avaliação de CAPEX, empregou-se a planilha eletrônica CAPCOST desenvolvida por Turton *et al.* (2009), com a metodologia apresentada no Capítulo 2, seção 2.5.

O dimensionamento dos principais equipamentos de processo foi realizado com os resultados de balanço de massa e energia obtidos nas simulações realizadas, e estão disponíveis no APÊNDICE A.

As Tabelas 33 a 35 apresentam os resultados das análises correspondentes às despesas encontradas para a implantação, operação e manutenção do sistema de processamento de gás natural, para cada tecologia escolhida, com 20%, 25% e 30% de CO_2, respectivamente. Observa-se que o processo de absorção física (CP) demonstrou menor CAPEX quando comparado aos outros processos avaliados. Ressalta-se a vantagem econômica apresentada pelo processo de AQE-DEA+MDEA, que requerem praticamente metade do CAPEX do processo AQE-DEA e AQE-MEA. O processo AQE-MEA+MDEA, por outro lado, apresenta o pior CAPEX.

Tabela 33. Valores referentes ao custo de capital (CAPEX) para cada planta (GN, 20% CO_2).

CAPEX (US$)				
Absorção Química	**DEA + MDEA**	**DEA**	**MEA**	**MEA + MDEA**
	$ 2.160.100,00	$ 4.082.000,00	$ 4.088.500,00	$ 7.621.900,00
Absorção Física	**CP**			
	$ 1.650.000,00			
Metodologia Híbrida	**CP + PM**	**MEA + PM**		
	$ 4.279.000,00	$ 22.380.500,00		
Permeação por Membranas	**PM**			
	$ 15.000.000,00			

.

Quanto aos processos híbridos (ênfase para híbrido 2: ‘MEA+PM’), seus maiores CAPEX podem ser atribuídos ao módulo de permeação por membranas, uma vez que a maior parte da remoção do CO_2 concentra-se no módulo instalado. Para o processo híbrido 1: ‘CP+PM’, é atribuído ao processo maior taxa de remoção na absorção física. Por este motivo, é conferido menor custo ao processo.

Para a operação com GN exibindo 25% de CO_2 (Tabela 33), observa-se que os processos de absorção química com soluções combinadas (a saber, 'DEA+MDEA' e 'MEA+MDEA') superam inclusive o processo de absorção física ('CP'), que apresenta menor CAPEX do que o caso projetado com 20% de CO_2. O processo híbrido a PM+AQE-MEA apresentou maior CAPEX quando comparado ao processo AQE-MEA, o que pode ser atribuído ao impacto econômico da seção PM.

Tabela 34. Valores referentes ao custo de capital (CAPEX) para cada planta (GN, 25% CO_2).

CAPEX (US$)				
Absorção Química	**DEA + MDEA**	**MEA + MDEA**	**DEA**	**MEA**
	$ 1.326.800,00	$ 1.326.800,00	$ 5.539.800,00	$ 17.368.500,00
Absorção Física	**CP**			
	$ 1.490.000,00			
Metodologia Híbrida	**CP + PM**	**MEA + PM**		
	$ 4.501.000,00	$ 10.576.800,00		
Permeação por Membranas	**PM**			
	$ 15.750.000,00			

Para este processamento de gás natural com 30% de CO_2, observa-se que o processo de AF-CP apresenta menor custo entre os demais processos avaliados. Por outro lado, os processos AQE com misturas de solventes apresentaram valores significativamente reduzidos de CAPEX quando comparados com os processos AQE-MEA e AQE-DEA. Para o processo de MEA comparado ao processo híbrido do mesmo solvente (MP+AQE-MEA), a diferença é atribuída ao módulo de membranas, uma vez que utilizaram a mesma configuração de processo para as colunas de absorção e regeneração.

Tabela 35. Valores referentes ao custo de implantação para cada planta (GN, 30% CO_2).

CAPEX (US$)				
Absorção Química	**DEA + MDEA**	**MEA + MDEA**	**DEA**	**MEA**
	$ 2.160.100,00	$ 2.160.100,00	$ 4.082.500,00	$ 4.088.500,00
Absorção Física	**CP**			
	$ 1.608.000,00			
Metodologia Híbrida	**CP + PM**	**MEA + PM**		
	$ 5.111.000,00	$ 12.157.800,00		
Permeação por Membranas	**PM**			
	$ 16.250.000,00			

As Tabelas de 36 a 38 identifica a contribuição dos equipamentos para o CAPEX total de cada processo avaliado. Destacam-se em vermelho os equipamentos que mais contribuíram para o CAPEX total, e, em verde, os de menor contribuição.

Tabela 36. CAPEX para as tecnologias avaliadas com 20% de CO_2 na corrente de gás natural.

	Processo													
Equipamento	**MEA**	**% CAPEX**	**DEA**	**% CAPEX**	**MEA/MDEA**	**% CAPEX**	**DEA/MDEA**	**% CAPEX**	**CP**	**% CAPEX**	**CP/PM**	**% CAPEX**	**MEA/PM**	**% CAPEX**
Vasos	35.500	0.87	35.500	0.87	41.000	0.54	47.800	2.21	297.000	18.47	188.000	14.86	14.100	0.17
Compressores	611.000	14.94	611.000	14.97	796.000	10.44	704.000	32.59	732.000	45.52	637.000	50.36	1.752.000	20.51
Trocadores de Calor	2.707.000	66.21	2.707.000	66.31	5.958.000	78.17	583.800	27.03	282.000	17.54	128.000	10.12	6.417.000	75.12
Torres	562.000	13.75	562.000	13.77	624.900	8.20	636.500	29.47	104.000	6.47	134.000	10.59	177.300	2.08
Driver	173.000	4.23	167.000	4.09	202.000	2.65	188.000	8.70	193.000	12.00	178.000	14.07	181.400	2.12

Tabela 37. CAPEX para as tecnologias avaliadas com 25% de CO_2 na corrente de gás natural.

	Processo													
Equipamento	**MEA**	**% CAPEX**	**DEA**	**% CAPEX**	**MEA/MDEA**	**% CAPEX**	**DEA/MDEA**	**% CAPEX**	**CP**	**% CAPEX**	**CP/PM**	**% CAPEX**	**MEA/PM**	**% CAPEX**
Vasos	49.500	**0.28**	50.800	**0.92**	36.800	**2.77**	36.800	**2.77**	286.000	**22.40**	205.000	**13.66**	36.800	**2.77**
Compressores	826.000	**4.76**	913.000	**16.48**	584.000	**44.02**	584.000	**44.02**	883.000	**69.15**	724.000	**48.23**	584.000	**44.02**
Trocadores de Calor	15.400.000	**88.67**	3.817.000	**68.90**	106.000	**7.99**	106.000	**7.99**		**0.00**	241.000	**16.06**	106.000	**7.99**
Torres	887.000	**5.11**	542.000	**9.78**	431.000	**32.48**	431.000	**32.48**	108.000	**8.46**	139.000	**9.26**	431.000	**32.48**
Driver	206.000	**1.19**	217.000	**3.92**	169.000	**12.74**	169.000	**12.74**	213.000	**16.68**	192.000	**12.79**	169.000	**12.74**

Tabela 38. CAPEX para as tecnologias avaliadas com 30% de CO_2 na corrente de gás natural.

	Processo													
Equipamento	**MEA**	**% CAPEX**	**DEA**	**% CAPEX**	**MEA/MDEA**	**% CAPEX**	**DEA/MDEA**	**% CAPEX**	**CP**	**% CAPEX**	**CP/PM**	**% CAPEX**	**MEA/PM**	**% CAPEX**
Vasos	35.500	**0.87**	35.500	**0.87**	41.000	**0.54**	47.800	**2.21**	297.000	**18.47**	188.000	**14.86**	14.100	**0.17**
Compressores	611.000	**14.94**	611.000	**14.97**	796.000	**10.44**	704.000	**32.59**	732.000	**45.52**	637.000	**50.36**	1.752.000	**20.51**
Trocadores de Calor	2.707.000	**66.21**	2.707.000	**66.31**	5.958.000	**78.17**	583.800	**27.03**	282.000	**17.54**	128.000	**10.12**	6.417.000	**75.12**
Torres	562.000	**13.75**	562.000	**13.77**	624.900	**8.20**	636.500	**29.47**	104.000	**6.47**	134.000	**10.59**	177.300	**2.08**
Driver	173.000	**4.23**	167.000	**4.09**	202.000	**2.65**	188.000	**8.70**	193.000	**12.00**	178.000	**14.07**	181.400	**2.12**

A partir dos resultados apresentados, observa-se a origem dos maiores CAPEX, o que norteia a proposição de melhorias no processo.

As Tabelas 39 a 41 apresentam o OPEX anual.

Tabela 39. Valores referentes ao custo de operação para cada planta (GN, 20% CO_2).

OPEX (US$)				
Absorção Química	**MEA + MDEA**	**DEA**	**MEA**	**DEA + MDEA**
	$ 3.402.856,00	$ 11.151.600,00	$ 11.476.157,00	$ 14.100.558,00
Absorção Física	**CP**			
	$ 1.219.159,00			
Metodologia Híbrida	**CP + PM**	**MEA + PM**		
	$ 1.702.645,00	$ 8.526.229,00		
Permeação por Membranas	**PM**			
	-			

Tabela 39. Valores referentes ao custo de operação para cada planta (GN, 25% CO_2).

OPEX (US$)				
Absorção Química	**DEA + MDEA**	**MEA + MDEA**	**DEA**	**MEA**
	$ 2.200.000,00	$ 2.200.000,00	$ 9.240.000,00	$ 28.900.000,00
Absorção Física	**CP**			
	$ 2.470.000,00			
Metodologia Híbrida	**CP + PM**	**MEA + PM**		
	$ 2.470.000,00	$ 2.200.000,00		
Permeação por Membranas	**PM**			
	-			

Tabela 40. Valores referentes ao custo de operação para cada planta (GN, 30% CO_2).

OPEX (US$)				
Absorção Química	**MEA + MDEA**	**DEA**	**DEA + MDEA**	**MEA**
	$5.350.000,00	$ 5.640.000,00	$ 6.280.000,00	$ 29.400.000,00
Absorção Física	**CP**			
	$ 2.870.000,00			
Metodologia Híbrida	**CP + PM**	**MEA + PM**		
	$ 2.660.000,00	$2.200.000,00		
Permeação por Membranas	**PM**			
	-			

Com o aumento da concentração de CO_2 no gás natural, aumentou a quantidade de solvente necessária para atender as especificações do gás exportado e, em consequência, suas configurações operacionais necessitaram ser ajustadas. Para a tecnologia de permeação por membranas, tornou-se dispensável realizar o cálculo de OPEX devido à ausência de insumos químicos e a alimentação de gás natural ser mantida.

O processo de absorção física apresentou bons desempenhos em sua versão híbrida. Por um outro lado, comparado aos processos de absorção química, tem-se que a ausência da coluna regeneradora no processo afetou expressivamente o consumo de energia pelo processo.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para este estudo, 8 (oito) tecnologias foram avaliadas para a captura de CO_2: absorção química com etanolaminas (AQE) (MEA, DEA, e mistura de MEA/MDEA e DEA/MDEA); absorção física com carbonato de propileno (AQF), captura por permeação em membranas (PM), além da utilização da metodologia híbrida, que conjuga dois processos: para o primeiro caso, apresenta-se a absorção química com etanolaminas (neste caso, empregando MEA como solvente principal) associada a módulo de permeação em membranas; para o segundo caso, apresenta-se a absorção física (com uso de carbonato de propileno) associada a módulo de permeação em membranas.

Frente aos resultados alcançados, as principais conclusões obtidas foram:

- Todos os processos satisfizeram as restrições de processo adotadas;
- O aumento do teor de CO_2 na vazão de alimentação do gás promoveu redução da quantidade de solvente com o intuito de avaliar o efeito que esta ação provocaria. Dessa forma, observou-se a aplicação de solvente mediante a sua capacidade limite para captura de CO_2 em gás ácido, atentando-se para que seu desempenho não fosse prejudicado.
- Os processos de absorção química exibiram as menores emissões de metano e de CO_2 quando comparados às demais tecnologias. Entretanto, estes processos demonstraram alto consumo de energia mecânica e térmica, fator este que valoriza as tecnologias por absorção física, tecnologias híbridas e, principalmente, permeação em membranas.
- Os CAPEX apresentaram maiores valores para a tecnologia híbrida AQE-MEA+PM (devido ao alto custo do módulo), e menores para Absorção Física e Absorção Química.
- Os OPEX apresentam maiores valores para as tecnologias de Absorção Química e Processos Híbridos.
- No dimensionamento de equipamentos, observou-se que os equipamentos utilizados sofreram pouca variação em suas estruturas para as diferentes composições da corrente de ‘GN’ apresentadas, porém o consumo energético envolvido exibiu um aumento significativo para etapa de compressão.
- O Processo que se destacou com o melhor desempenho apresentado, foi o de Permeação em Membranas e o que exibiu os piores desempenhos foram

os de absorção química, segundo dados informados pela tabela de classificação das tecnologias avaliadas, sem considerar o desempenho econômico.

- O critério de normalização e classificação adotados aponta que a permeação por membranas é o processo com melhor desempenho nas categorias consideradas.
- Embora possua maior CAPEX, o processo de Permeação em Membranas apresenta-se mais indicado para o processamento do gás natural para plataformas *offshore* na faixa de concentração de CO_2 avaliada devido à menor área e peso (compactação dimensional) do módulo e sua alta seletividade para CO_2.

Como sugestões para trabalhos futuros, semelhante ao que foi realizado para soluções aquosas com etanolaminas, recomenda-se a avaliação de desempenho de outras aminas combinadas para emprego nas UPGNs. Em paralelo, pode-se realizar diferentes combinações de processos, avaliando os parâmetros aplicados neste estudo em novas tecnologias que serão avaliadas, estando em comum acordo para os requisitos encontrados no cenário *offshore*, como peso e área da unidade de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Resolução ANP 16, de 17.6.2008 – DOU 18.6.2008. Disponível em: < http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/junho/ranp%2016%20-%202008.xml>. Acesso em 14 de Janeiro de 2014.
2. ARAUJO, O.Q.F., de MEDEIROS, J.L., ALVES, R.M.B. CO_2 Utilization: A Process Systems Engineering Vision. Chapter 2, in 'CO2 Sequestration and Valorization", Eds. Claudia do Rosario Vaz Morgado and Victor Paulo Pecanha Esteves, ISBN 978-953-51-1225-9, 2014.
3. AROONWILAS, A., TONTIWACHWUTHIKUL, P. High-efficiency structured packing for CO_2 separation using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP). *Separation and Purification Technology.* Volume 12, Issue 1, 5 September 1997, Pages 67-79.
4. AROONWILAS, A., VEAWAB, A. Characterization and comparison of the CO_2 absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 43, 2004, p.2228-2237.
5. AROONWILAS, A., VEAWAB, A. Characterization and Comparison of the CO_2 Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column. Faculty of Engineering, University of Regina, Regina, Saskatchewan, Canada S4S 0A2. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (9) (2004) 2228.
6. ASPENTECH, HYSYS 7.3 User's Guide, 2011.
7. AUSTGEN, D.M., ROCHELLE, G.T. Model of vapor-liquid equilibrium for aqueous acid gas-alkanolamine systems. 2. Representation of hydrogen sulfide and carbon dioxide solubility in aqueous MDEA and carbon dioxide solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin, Texas 78712. Chen, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (3) (1991) 543.
8. Bahiagás. Disponível em: http://www.bahiagas.com.br/download/livro_gas_natural.pdf. Acesso em: 13/08/2014.
9. BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (2014). Relatório Síntese, ano base 2013. Empresa de Pesquisa Energética, Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro, RJ. Maio de 2014.
10. BARBOSA, L. C. Captura de CO_2 e H_2S com soluções aquosas de Alcanolaminas via Destilação Reativa. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Quimica da UFRJ. 2010.

11. BARBOSA, M. C. Produção de LGN a partir de correntes de CO_2 para recuperação avançada de petróleo. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, 2010.
12. BARZAGLI, F., MANI, F., PERUZZINI, M. Continuous cycles of CO_2 absorption and amine regeneration with aqueous alkanolamines: a comparison of the efficiency between pure and blended DEA, MDEA and AMP solutions by ^{13}C NMR spectroscopy. *Energy & Environmental Science* 3 (6) (2010) 772.
13. BASILE, A., IULINELLI, A., MAROTO-VALER (Ed.), in: M.M. Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO_2). *Capture and Storage Technology*, vol. 1, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, Cornwall, 2010, p. 203.
14. BEZERRA, M. Corrêa. Análise de riser rígido em catenária em FPSO com sistema de ancoragem híbrido. Dissertação de Metrado, UFRJ. 2005.
15. BHIDE, B. D., VOSKERICYAN, S. A., STERN, S. A., Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas. *Journal of Membrane Science*, Vol. 140, p. 27-49, 1998; Petersen *et al.* (1997).
16. BIKIN, B., GIGLIA, S, and HAO, J., Novel Composite Membranes and Process for Natural Gas Upgrading, Annual Report to Department of Energy, DE- FC26-99FT40497, March 2003-2005.
17. BIKIN, B.; GIGLIA, S; HAO, J. Novel Composite Membranes and Process for Natural Gas Upgrading, Annual Report to Department of Energy, DE- FC26-99FT40497, March 2003, www.osti.gov/bridge/servlets/purl/823967-PH6Fq7/native/, Retrieved July 2005.
18. BINCI, F., CIARAPICA, F.E., and GIACCHETTA, G., Natural Gas Dehydration in Offshore Rigs. Comparison Between Traditional Glycol Plants and Innovative Membrane Sys-Retrieved July 2005.
19. BISHNOI, S., ROCHELLE, G.T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712-1062, USA. *Chemical Engineering Science* 55 (22) (2000) 5531.
20. BISHNOI, S., ROCHELLE, G.T. Physical and chemical solubility of carbon dioxide in aqueous Methyldiethanolamine. Department of Chemical Engineering, The University

of Texas at Austin, 26th and Speedway, Austin, TX 78712-1062, USA. *Fluid Phase Equilibria* 168 (2) (2000) 241.

21. BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY JULY 2011. Disponível em: www.bp.com/statisticalreview. Acesso em: 25/07/2013.
22. CECA Arkema Group (2009), The Adsorption Gazette - Product Brochure. Lagorsse *et al.*, 2004.
23. CLARE, R.T.; VALENTINE, J.P. Acid Gas Removal Using the Selexol® Process, Proceeding of the Second Quarterly Meeting of the Canadian Natural Gas Processors Association, Edmonton, Alberta, Canada, June 5, 1975.
24. D'ALESSANDRO, D.M., SMIT, B., LONG, J.R. Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials. *Angewandte Chemie-International Edition* 49 (35) (2010) 6058.
25. DAVE, N., DO, T., PUXTY, G., ROWLAND, R., FERON, P.H.M., ATTALLA, M.I. CO_2 capture by aqueous amines and aqueous ammonia–A Comparison. Greenhouse Gas Control Technologies. Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA. *Energy Procedia 1* (1) (2009) 949.
26. DAWODU, O.F., MEISEN, A. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Alkanolamines. Department of Chemical Engineering, The University of British Columbia, Vancouver, British Columbia, Canada. V6T 1Z4. *Journal of Chemical and Engineering Data J. Chem. Eng.* Data, 1994, *39* (3), pp 548–552.
27. DESIDERI, U., MAROTO-VALER (Ed.), in: M.M. Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO_2) Capture and Storage Technology, vol. 1, *Woodhear Publishing Limited and CRC Press LLC,* Cornwall, 2010, p. 155.
28. Dortmund, D., Doshi, K. *Recent Developments in CO_2 Removal Membrane Technology*. UOP LLC, 1999, Illinois, EUA.
29. EIMER D., THOMAS (Ed.), in: D.C. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formation, vol. 1, Elsevier, Oxford, 2005, p. 91.
30. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). Plano Nacional de Energia 2030. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro: EPE, 2007. Disponível em: http://www.epe.gov.br/PNE/20080111_1.pdf
31. EVERETT, G., LUCAS, K., SAAR, R. A Comparison of DEA Versus Formulated High Performance Selective Amine Technology. Presented in CGPA/CGPSA Third Quarterly Meeting, Calgary, Alberta, Canada, 1998.
32. FORMIGLI, J. Pre-Salt Reservoirs Offshore Brazil: Perspectives and Challenges. *Energy Conference*. Miami, 2007.

33. FORMINGLI, J. M., PINTO, A. C. C., SAMPAIO DE ALMEIDA, A. Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead Offshore Technology Conference, OTC 19953, *Offshore Technology Conference*, 4-7 May 2009, Houston, Texas.
34. GADÊLHA, T.S. Análise das Tecnologias de Remoção de CO_2 do Gás Natural: Uma comparação Técnico-Econômica de Absorção, Membranas e Híbridos. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, 2013.
35. GAFFNEY, Cline & Associates. Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Selecionadas no Play do Pré-sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil. CG/JW/RLG/C1820.00/GCABA.1914. ANP. 2010.
36. GAS PROCESSOR SUPPLIERS ASSOCIATION, Engineering Data Book. Vol. I & II, 12th edition, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., FPS Version, 2004.
37. IBP e Secretária da Indústria, Comércio e Assuntos do Mercosul. Disponível em: http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=174. Acesso em 20/09/2014.
38. INDALA, S.; Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Plant Chemical Production Complexes. Dissertação de Mestrado Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2004.
39. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, CO_2 Capture and Storage: A Key Carbon Abatement Option, OECD/IEA, France, 2008.
40. IPCC, Global Warming Potentials and Patterns of Forcing, Disponível em: http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/tssts-2-5.html; Acesso em 16/06/2014.
41. ISAACS, E.E., OTTO, F.D., MATHER, A.E. Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Sulfinol Solution. Department of Chemical Engineering, The University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada T6G 2G6. *Journal of Chemical and Engineering* Data 22 (1) (1977) 71.
42. JAMAL, A.; MEISEN, A.; LIM, C. J. Kinetics of Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Aqueous Alkanolamine Solutions Using a Novel Hemispherical Contactor-II. Experimental Results and Parameter Estimation. *Chem. Eng. Sci. 2006, 61, 6590.*

43. JORNAL DO BRASIL. Produção do Petróleo do Pré-sal ultrapassa 400 mil barris por dia. Disponível em: http://www.jb.com.br/economia/noticias/2014/06/03/producao-de-petroleo-do-pre-sal-ultrapassa-400-mil-barris-por-dia/. Acesso em: 15/06/2014.
44. KUNDU, M.; BANDYOPADHYAY, S. S. Modeling Vapour-Liquid Equilibrium of CO_2 in Aqueous N- Methyldietanolamine trough the Simulated Annealing Algorithm. *Can. J. Chem. Eng. 2005, 83, 344.*
45. KVAMSDAL, H. M.; ROCHELLE, G. T. Effects of the Temperature Bulge in CO_2 Absorption from Flue Gas by Aqueous Monoethanolamine. *Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 867.*
46. LAGORSSE, S., MAGALHÃES, F. D., MENDES, A., Carbon Molecular Sieve Membranes Sorption, Kinetic and Structural Characterization. *Journal of Membrane Science*, Vol. 241, p. 275-287, 2004.
47. LEPAUMIER, H., PICQ, D., CARRETTE, P.L. Degradation study of new solvents for CO_2 capture in post-combustion. Greenhouse Gas Control Technologies 9. Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA. *Energy Procedia* 1(1) (2009) 893.
48. MACHADO, P. B. Análise Comparativa de Tecnologia de Separação Supersônica para o condicionamento de Gás Natural. Dissertação de Mestrado, Programa de Pos-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, 2012.
49. MEDEIROS, J. L.; BARBOSA, L. C.; ARAÚJO, O. Q. F. Equilibrium Approach for CO_2 and H2S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, E - Ilha do Fundão, Rio de Janeiro – RJ, 21941-909, Brasil. *Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013, 52, 9203-9226.*
50. MEDEIROS, J.L. de, NAKAO, A., GRAVA, W.M., NASCIMENTO, J.F., ARAÚJO, O.Q.F. Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO_2 Removal with Gas Liquid Contactors Employing Aqueous Solutions of Ethanolamines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 7074-7089, 2013.
51. MELO, Clarissa L., THEDY, Edgar A., ROCHA, Paulo S., ALMEIDA, Alberto S. de, MUSSE, Ana Paula. The Challenges on the CCGS monitoring in the development of Santos Basin Pre-salt Cluster. *PETROBRAS Petróleo Brasileiro S/A*, República do Chile, 65, Rio de Janeiro – 20031-912, Brasil.

52. MIGLIAVACCA, E., ANDRADE, D. A., Multivariate Analysis with Covariance Matrix Applied to Separative Power Modeling of a Gas Centrifuge. *Annals of Nuclear Energy*, Vol. 35, p. 534-538, 2008.
53. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, BRASIL, 2013. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/noticias/lista_destaque/destaque_999034.html. Acesso em: 04/11/2014.
54. MIXA, A.; STAUDT, C. Membrane-based separation of phenol/water mixtures using ionically and covalently cross-linked ethylene-methacrylic acid copolymers. Int. J. Chem. Eng. 2008, 2008, doi: 10.1155/2008/319392.
55. MONTEIRO, J. G. M. S., Um Estudo sobre Alternativas de Sequestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
56. MORITIS, G., New Companies, Infrastructure, Projects Reshape Landscape for CO_2 EOR in US. *Oil & Gas Journal*, Vol. 68, p. 99-119, 2001.
57. MOURE, G. T. Opções Tecnológicas para Captura de CO_2. 1º Curso Básico "Compreendendo a Captura e o Armazenamento de Carbono". CEPAC - PUCRS, 2012.
58. NAKAO, A. Modelagem de Contactores Gás-Líquido PARA Separação de CO_2 de Gás Natural com Solução Aquosa de Etanolaminas. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, 2010.
59. NOTZ, R.J., TÖNNIES, I., MCCANN, N., SCHEFFKNECHT, G., HASSE, H. CO_2 Capture for Fossil Fuel-Fired Power Plants. Chemical Engineering & Technology. Volume 34, Issue 2, pages 163–172, February, 2011. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.18, No.6, 1874-1883, 2012.
60. NUCHITPRASITTICHAI, A., CREMASCHI, S. Optimization of CO_2 Capture Process with Aqueous Amines Using Response Surface Methodology. In Computers and Chemical Engineering, 2011.
61. OLAJIRE, A. A. CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. *Elsevier. 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies*. Volume 35, issue 6, June 2010, Pages 2610-2628.
62. PETERSEN, J., MATSUDA, M., HARAYA, K. Capillary Carbon Molecular Sieve Membranes Derived from Kapton for High Temperature Gas Separation. *Journal of Membrane Science*, Vol. 131, p. 85-94, 1997.

63. PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., 2013. *PETROBRAS*, [Online]. Disponível em: http://www.petrobras.com.br. Data de acesso: outubro de 2013.
64. SANT'ANNA, A. A. Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma *Off-shore*. Dissertação de Mestrado, UFRJ. 2005.
65. SARTORI, G., SAVAGE, D.W. Sterically Hindered Amines for CO_2 Removal from Gases. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 22 (2) (1983) 239.
66. SCHÄFFER, A., BRECHTEL, K., SCHEFFKNECHT, G., Comparative Study on Differently Concentrated Aqueous Solutions of MEA and TETA for CO_2 from Flue Gases. *Fuel*, 2011.
67. SHEILAN, M. H.; SPOONER, B. H.; HOOM, E. *Amine Treating and Sour Water Stripping, 3rd ed.; 2007*.
68. SHEN, K.P., LI, M.H. Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of monoethanolamine with methyldiethanolamine. Department of Chemical Engineering, Chung Yuan Christian University, Chung Li, Taiwan 32023, ROC. *Journal of Chemical and Engineering* Data 37 (1) (1992) 96.
69. SHIDHAR, S., SMITHA, B., AMINABHAVI, T.M. Separation & Purification Reviews 36 (2) (2007) 113.
70. SIGMUND, P.W., BUTWELL, K.F., AND WUSSLER, A.J. The H2S Process, an Advanced Process for Selective H2S Removal, Proceedings of the Sixtieth Annual Convention of the Gas Processors Association, Tulsa, OK, 1981.
71. SMITH, R.S., Fundamentals of Gas Dehydration Inhibition/Absorption Section, Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman OK, 2004, 17.
72. SMITH, W.A. Good Operating Practices for Amine Treating Systems, Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK, 1996, 303.
73. SPEIGHT, J. G., Natural Gas: A Basic Handbook. 1stedition, Gulf Publishing Company, 2007.
74. SRIDHAR, S., SMITHA, B., AMINABHAVI, T.M. Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes — A Review. *Separation & Purification Reviews*, Volume 36, Issue 2, page 113, 2007.
75. TAN, L. S., SHARIFF, A. M., LAU, K. K., BUSTAM, M. A. Factors affecting CO_2 absorption efficiency in packed column: A review. CO_2 Management MOR, University Teknologi PETRONAS, 31750 Tronoh, Perak, Malaysia. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 18, p. 1874-1883, 2012.

76. TENNYSON, R. N.; SCHAAF, R. P. Guidelines can help choose proper process for gas treating plants, Oil Gas J., 75 (2) 78, 1977.
77. THOMAS, D.C., KERR, H.R., THOMAS (Ed.), in: D.C. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formation, vol. 1, Elsevier, Oxford, 2005.
78. THOMAS, J. (2001), Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2ª edição.
79. THOMAS, J. E., Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2004.
80. TONTIWACHWUTHIKUL, P., MEISEN, A., LIM, C.J. CO_2 absorption by NaOH, monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions in a packed column. Chemical Engineering Department, The University of British Columbia, Vancouver, BC, Canada V6T 1W5. *Chemical Engineering Science*, Volume 47, Issue 2, February 1992, Pages 381–390
81. TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Prentice Hall, 2009, Third Edition.
82. VAZ, Célio Eduardo Martins, MAIA, João Luiz Ponce e Santos, WALMIR, Gomes dos. Tecnologia da Indústria do Gás Natural. São Paulo: Blucher, 2008.
83. VEROBA, R.; STEWART, E., Fundamentals of Gas Sweetening, Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, OK. 2003, 1.
84. WISSEN, R. J. E. V., GOLOMBOK, M., BROUWERS, J. J. H., Separation of Carbon Dioxide and Methane in Continuous Countercurrent Gas Centrifuges. *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, p. 4397-4407, 2005.
85. XU, G. W., ZHANG, C. F., QIN, S. J., GAO, W. H., LIU, H. B. Gas-Liquid Equilibrium in a CO_2-MDEA-H_2O System and the Effect of Piperazine on It. Res. Inst. of Chemical Technology, E. China Univ. of Sci. and Technol., 130 Meilong Road, Shanghai 200237, China. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 37 (4) (1998) 1473.

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

Tabela A1. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de monoetanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	**Tipo**	**Parâmetro**
20% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	476 kW
	Compressor	Centrífugo	476 kW
	Torres	Absorção	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,849 m
		Regeneração	Altura: 9,92 m Diâmetro: 2,89 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	372 m²
			901 m²
			233 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,23 m Diâmetro: 1,06 m
25% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	1.256 kW
	Compressor	Centrífugo	696 kW
	Torres	Absorção	Altura: 9,92 m Diâmetro: 0,813 m
		Regeneração	Altura: 11,2 m Diâmetro: 3,35 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	8.650 m²
	Vaso	Flash	Altura: 5,09 m Diâmetro: 1,27 m
30% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	1.468 kW
	Compressor	Centrífugo	837,6 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 0,804 m
		Regeneradora	Altura: 11,2 m Diâmetro: 3,93 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	8.653,08 m²
	Vaso	Flash	Altura: 5,58 m Diâmetro: 1,4 m

Nas tabelas de A1 – A7 são apresentados os resultados para o dimensionamento de acordo com cada processo simulado e as variações sofridas na corrente de gás natural proposta.

Tabela A2. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de dietanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	**Tipo**	**Parâmetro**
20% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	319,9 kW
	Compressor	Centrífugo	443 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,804 m
		Regeneradora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 2,75 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	609 m²
			1.120 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,13 m Diâmetro: 1,03 m

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
25% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	319,9 kW
	Compressor	Centrífugo	793 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 7,94 m Diâmetro: 0,869 m
		Regeneradora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 2,69 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	496 m²
			1640 m²
	Vaso	Flash	Altura: 5,14 m Diâmetro: 1,29 m
30% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	399,9 kW
	Compressor	Centrífugo	97,4 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 0,896 m
		Regeneradora	Altura: 11,2 m Diâmetro: 1,41 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	756 m²
			588 m²
	Vaso	Flash	Altura: 9,92 m Diâmetro: 0,896 m
	Bombas	Centrífuga	399,9 kW

Tabela A3. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de monoetanolamina e metildietanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
20% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	716,5 kW
	Compressor	Centrífugo	663kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,789 m
		Regeneradora	Altura: 11,2 m Diâmetro: 2,42 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	1.060 m²
			1.910 m²
			163 m²
			207 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,59 m Diâmetro: 1,15 m
25% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	219 kW
	Compressor	Centrífugo	450 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,878 m
		Regeneradora	Altura: 9,26 m Diâmetro: 2,46 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	57,2 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,32 m Diâmetro: 1,08 m
30% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	446,7 kW
	Compressor	Centrífugo	669,1 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 7,27 m Diâmetro: 0,844 m
		Regeneradora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 3,01 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	859 m²
	Vaso	Flash	Altura: 5,1 m Diâmetro: 1,28 m

Tabela A4. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção química com solução aquosa de dietanolamina e metildietanolamina com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
20% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	566kW
	Compressor	Centrífugo	567kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,775 m
		Regeneradora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 3,17 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	305 m²
			346 m²
			299 m²
			25,4 m²
	Vaso	Flash	Altura: 5,0 m Diâmetro: 1,25 m
25% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	559,7kW
	Compressor	Centrífugo	1.004kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,849 m
		Regeneradora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 2,89 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	877,23 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,23 m Diâmetro: 1,06 m

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
30% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	559,7kW
	Compressor	Centrífugo	1.208kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 0,896 m
		Regeneradora	Altura: 11,2 m Diâmetro: 1,41 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	756 m²
			588 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,23 m Diâmetro: 1,06 m

Tabela A5. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção física por carbonato de propileno com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
20% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	795,9 kW
	Compressor	Centrífugo	595,8 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,783 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	153 m²
	Vaso	Flash	Altura: 11,5 m Diâmetro: 2,87 m

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
25% de CO_2	**Equipamento**	Tipo	Parâmetro
	Bomba	Centrífuga	795,9 kW
	Compressor	Centrífugo	595,8 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,783 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	153 m²
	Vaso	Flash	Altura: 11,5 m Diâmetro: 2,87 m
30% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	758,1 kW
	Compressor	Centrífugo	904,7 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,804 m
	Vaso	Flash	Altura: 11,2 m Diâmetro: 2,81 m

Tabela A6. Dimensionamento dos equipamentos para o processo de absorção física pela tecnologia de permeação em membranas com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
20% de CO_2	**Módulo de Membranas 1**	-	150.000 m²
	Módulo de Membranas 2	-	150.000 m²
25% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Módulo de Membranas 1	-	150.000 m²
	Módulo de Membranas 2	-	165.000 m²
30% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Módulo de Membranas 1	-	160.000 m²
	Módulo de Membranas 2	-	165.000 m²

Tabela A7. Dimensionamento dos equipamentos para o processo híbrido com solução aquosa de monoetanolamina e permeação por membranas com 20, 25 e 30% de CO_2.

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
20% de CO_2	**Bomba**	Centrífuga	477,8 kW
	Compressor	Centrífugo	73,37 kW
			139,9 kW
			44,01 kW
	Torres	Absorvedora	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,711 m
		Regeneradora	Altura: 9,92 m Diâmetro: 1,02 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	2.640 m²
			135 m²

			827 m²
	Vaso	Flash	Altura: 2,23 m Diâmetro: 0,558 m
	Módulo de Membranas 1	-	170.000 m²
25% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bombas	Centrífuga	478,8 kW
	Compressor	Centrífugo	68,55 kW
			140 kW
			54,56 kW
	Torres	Absorverdora	Altura: 5,29 m Diâmetro: 0,878 m
		Regeneradora	Altura: 9,26 m Diâmetro: 2,46 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	57,2 m²
	Vaso	Flash	Altura: 4,32 m Diâmetro: 1,08 m
	Módulo de Membranas 1	-	185.000 m²
30% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	300 kW
	Compressor	Centrífugo	62,04 kW
			69,03 kW
			127,6 kW
	Torres	Absorverdora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,64 m
		Regeneradora	Altura: 11,90 m Diâmetro: 2,54 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	344,24 m²
	Vaso	Flash	Altura: 2,15 m Diâmetro: 0,54 m
	Módulo de Membranas 1	-	220.000 m²

Tabela A8. Dimensionamento dos equipamentos para o processo híbrido por carbonato de propileno e permeação por membranas.

20% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bomba	Centrífuga	641,36 kW
	Compressor	Centrífugo	501,41 kW
	Torre	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,81 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	147,85 m²
	Vaso	*Flash*	Altura: 9,53 m Diâmetro: 2,38 m
	Membrana	-	Área: 60.000 m^2
25% de CO_2	**Equipamento**	**Tipo**	**Parâmetro**
	Bombas	Centrífuga	673,67 kW
	Compressor	Centrífugo	588 kW
	Torre	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,825 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	129 m²
	Vaso	Flash	Altura: 9,74m Diâmetro: 2,44 m
	Membrana	-	Área: 60.000 m^2

Tabela A8. Dimensionamento dos equipamentos para o processo híbrido por carbonato de propileno e permeação por membranas.

	Equipamento	Tipo	Parâmetro
30% de CO_2	**Bombas**	Centrífuga	690,11 kW
	Compressor	Centrífugo	588,11 kW
	Torre	Absorvedora	Altura: 6,61 m Diâmetro: 0,825 m
	Trocador de Calor	Casco-Tubo	79,7 m²
	Vaso	Flash	Altura: 9,74 m Diâmetro: 2,44 m
	Membrana	-	Área: 70.000 m^2

Torna-se importante ressaltar que, alguns equipamentos não foram incluídos no cálculo de OPEX, a saber: Trocadores de Calor e *Coolers*. Como justificativa apresentada, tem-se que o trocador de calor utilizado realiza integração energética com a corrente de solvente recuperado da coluna *stripper*, e o *cooler* irá utilizar água do mar para troca térmica com o fluido submetido. Todavia, foram dispensados equipamentos que pudessem ser adicionados ao cálculo de OPEX para a metodologia de Permeação por Membranas (como pode ser observado na figura relativa a simulação para esta tecnologia, ver figura 32 a 34), desta forma, o OPEX não pode ser contabilizado.

Além dos fatores relatados, outros itens de grande importância compõem esta tabela, como a demonstração dos consumos de energia requerida pelo *reboiler* utilizado nas colunas *Strippers*, relacionando-o pela quantidade perdida *versus* a quantidade capturada de CO_2 oriundo da carga de “gás sujo”. Em paralelo, observa-se a influência da quantidade de pratos que compõem a coluna *Stripper* e sua respectiva eficiência alcançada, fomentando assim a necessidade pela busca de otimizações nas tecnologias utilizadas, de modo a atingir melhores resultados para colunas com especificações ideais para a carga do gás tratado. Em paralelo, para complementar esta etapa, tornou-se possível configurar o dimensionamento dos principais equipamentos e seus respectivos consumos requeridos para o desempenho das tecnologias construídas. Para complementar esta etapa, tornou-se possível configurar o dimensionamento dos principais equipamentos e seus respectivos consumos para o desempenho das tecnologias construídas.