UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**LARA COSTA BARBOSA**

# ANÁLISE DE TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE $CO_2$ EM PLATAFORMAS OFFSHORE: ABSORÇÃO FÍSICA POR LÍQUIDOS IÔNICOS, ABSORÇÃO QUÍMICA POR AMINAS E PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS

**Orientadores:**

**Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.**

**José Luiz de Medeiros, D. Sc.**

Rio de Janeiro

Março de 2018

**Lara Costa Barbosa**

# ANÁLISE DE TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE $CO_2$ EM PLATAFORMAS OFFSHORE: ABSORÇÃO FÍSICA POR LÍQUIDOS IÔNICOS, ABSORÇÃO QUÍMICA POR AMINAS E PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

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

Rio de Janeiro
2018

Barbosa, Lara Costa.

Análise de tecnologias para separação de $CO_2$ em plataformas offshore: absorção física por líquidos iônicos, absorção química por aminas e permeação por membranas/Lara Costa Barbosa. –2018.

xiv, 93 p.; il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2018.

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

1. Separação do $CO_2$. 2. Líquidos iônicos, aminas e membranas. 3. Avaliação econômica de Processos - Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes e De Medeiros, José Luiz. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Análise de tecnologias para separação de $CO_2$ em plataformas offshore: absorção física por líquidos iônicos, absorção química por aminas e permeação por membranas.

ANÁLISE DE TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE $CO_2$ EM PLATAFORMAS OFFSHORE: ABSORÇÃO FÍSICA POR LÍQUIDOS IÔNICOS, ABSORÇÃO QUÍMICA POR AMINAS E PERMEAÇÃO POR MEMBRANAS

Lara Costa Barbosa

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientado por:

_____

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

_____

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Aprovado por:

_____

Erika Christina A. N. Chrisman, D.Sc.

_____

Sandra Mara O. Einloft, D.Sc.

_____

Sônia Maria Cabral de Menezes, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2018

**AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer aos meus pais, que sempre me motivaram e ajudaram a superar os obstáculos encontrados ao longo do curso de mestrado. Ao meu namorado que tanto me apoiou e incentivou durante minha trajetória. À família e amigos, que sempre estiveram presentes dando suporte nas horas mais difíceis. Em especial, gostaria de agradecer aos colegas Marina Vilhena, Igor Wiesberg e Ícaro Barboza pelas orientações e pelo apoio imprescindível na realização deste trabalho. Aos meus orientadores Ofélia Araújo e José Luiz de Medeiros pela confiança depositada e pelo comprometimento com a orientação do trabalho. Ao CNPq-Brasil, à PETROBRAS S.A. e à ANP-Brasil pelo apoio financeiro e, por fim, a Deus por me dar a oportunidade de conhecer tantas pessoas que sempre me ajudaram a crescer e a atingir meus objetivos.

BARBOSA, Lara Costa. **Análise de Tecnologias para Separação de $CO_2$ em Plataformas Offshore: Absorção Física por Líquidos Iônicos, Absorção Química por Aminas e Permeação por Membranas**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A exploração e a produção (E&P) de petróleo e gás natural em águas profundas e ultra profundas desafiou a indústria de E&P em função da alta razão gás-óleo e do alto teor de $CO_2$ presente no gás produzido nos campos *offshore*. Em função das restrições de emissão de carbono, para extrair o óleo e comercializar o gás natural é necessário tratar uma o gás rico em $CO_2$. A tecnologia mais madura usada para remoção de $CO_2$ de gases ácidos é o processo de absorção com amina. Embora essa tecnologia tenha um excelente desempenho em termos de solubilidade e seletividade, apresenta penalidades econômicas e ambientais como perda de solvente, alta demanda energética e corrosão dos equipamentos. Por outro lado, a remoção de $CO_2$ via permeação por membrana oferece algumas vantagens em relação à absorção com amina como menor *footprint*, modularidade e fácil escalonamento. Essa tecnologia, porém, limita-se às correntes com alta pressão parcial de $CO_2$, o que exclui seu uso para remoção de $CO_2$ de gases exaustos. Recentemente, a absorção com líquido iônico (LI), vem sendo analisada como potencial substituta à absorção com amina devido aos atributos do LI, como baixa volatilidade, alta estabilidade térmica, alta solubilidade de $CO_2$ e baixo consumo de energia para dessorção de $CO_2$, apesar dos LIs possuirem alta viscosidade e serem mais caros do que os solventes convencionais. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar o desempenho do processo de absorção de $CO_2$ por LI em comparação às tecnologias de absorção com amina e permeação por membrana. Cinco alternativas para remoção de $CO_2$ do gás natural proveniente do campo de Libra, no pré-sal brasileiro - absorção física por LI, absorção química por amina, permeação por membrana e os processos híbridos de permeação por membrana com absorção física por LI e absorção química por amina - foram avaliadas de acordo com indicadores técnicos e econômicos como consumo de energia, emissão de $CO_2$, perda de hidrocarbonetos e custo do ciclo de vida. Os indicadores técnicos permitiram analisar as restrições de cada alternativa enquanto a análise econômica apontou o processo de permeação por membrana como o mais vantajoso, seguido pelos processos híbridos de permeação por membrana com absorção química por amina e com absorção física por LI, respectivamente.

BARBOSA, Lara Costa. **Analysis of Technologies for $CO_2$ Separation in *offshore* rigs: Physical Absorption with Ionic Liquids, Chemical Absorption with Amines and Membrane Permeation**. Rio de Janeiro, 2018. Thesis (Master of Science in Chemical and Biochemical Process Technology) – School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Offshore exploration and production (E&P) of oil and gas in deep and ultra-deep waters has challenged E&P industry due to the high associated gas to oil ratio (GOR) and the high $CO_2$ content. With the restrictions in carbon emissions, to extract the oil and commercialize the natural gas, a huge flow rate of $CO_2$ rich gas must be processed. Amine absorption is the most mature technology used to $CO_2$ separation from $CO_2$ rich natural gas. Although this technology has an excellent performance regarding solubility and selectivity, it poses some environmental and economic penalties such as solvent losses, high heat demand and equipment corrosion. On the other hand, $CO_2$ removal via membrane permeation offers some advantages over amine absorption as small footprints, modularity and easy scale-up. However, this technology is limited to gases with high $CO_2$ partial pressure, which holds back its utilization for $CO_2$ capture from exhaust gases. Recently, a third alternative, ionic liquid (IL) absorption, has been under analysis as a potential substitute of amine-based $CO_2$ absorption due to the IL attributes, such as low volatility, high thermal stability, high $CO_2$ solubility and low heat consumption for $CO_2$ stripping, despite having high viscosity and being more expensive than conventional chemical solvents. In this context, the main objective of this work is to assess the performance of $CO_2$ absorption with IL in comparison to amine absorption and membrane permeation. Five process alternatives – IL physical absorption, amine chemical absorption, membrane permeation, hybrid membrane permeation with IL physical absorption and hybrid membrane permeation with amine chemical absorption – were assessed for $CO_2$ removal from typical natural gas from Libra field in the Brazilian Pre-Salt basin, in terms of technical and economic indicators such as energy demand, $CO_2$ emissions, hydrocarbon losses and life cycle cost. Technical indicators allowed to understand process constraints, while life cycle cost indicates membrane permeation as the best option, seconded by its hybrids with amine chemical absorption and IL physical absorption.

**ÍNDICE**

1 INTRODUÇÃO ..... 1

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO ..... 1

1.2 MOTIVAÇÃO ..... 4

1.3 OBJETIVO ..... 5

1.4 ESTRUTURA ..... 5

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... 7

2.1 PERSPECTIVAS DO GÁS NATURAL NO BRASIL ..... 7

2.2 DESAFIOS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO ..... 9

2.3 PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL ..... 14

2.3.1 Absorção Química ..... 19

2.3.2 Absorção Física ..... 21

2.3.3 Permeação por membrana ..... 23

2.3.4 Processos Híbridos ..... 26

2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS ..... 27

3 METODOLOGIA ..... 34

3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO COM LÍQUIDO IÔNICO ..... 34

3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO COM AMINA ..... 37

3.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PERMEAÇÃO POR MEMBRANA ..... 38

3.4 ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO - CAMPO DE LIBRA ..... 39

3.5 AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DO ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO – CAMPO DE LIBRA ..... 40

4 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DOS MODELOS DISPONÍVEIS NA LITERATURA ..... 45

4.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO COM LÍQUIDO IÔNICO ..... 45

4.2 PROCESSO DE ABSORÇÃO COM AMINA ..... 49

4.3 PROCESSO PERMEAÇÃO POR MEMBRANA ..... 51

5 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO – CAMPO DE LIBRA ..... 53

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DO ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO – CAMPO DE LIBRA ..... 65

7 CONCLUSÃO ..... 72

8 BIBLIOGRAFIA ..... 74

APÊNDICE A ..... 81

APÊNDICE B ..... 87

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1: Evolução da produção de Gás Natural no Brasil ..... 7
Figura 2: Projeção de oferta e demanda de gás natural no Brasil. ..... 8
Figura 3: Polígono do pré-sal. ..... 10
Figura 4: Profundidade da camada pré-sal. ..... 10
Figura 5: Análise da rentabilidade do aproveitamento do gás natural para diferentes cenários de preço do gás. ..... 11
Figura 6: Sistema de escoamento de petróleo e gás natural em uma FPSO. ..... 12
Figura 7: Unidades FPSO por local. ..... 13
Figura 8: Tecnologias para separação de $CO_2$ nos processos de combustão. ..... 14
Figura 9: Etapas do condicionamento do gás natural em plataformas offshore. ..... 15
Figura 10: Mapa para seleção de solvente para a remoção de $CO_2$ sem $H_2S$ na composição do gás. ..... 17
Figura 11: Mapa para seleção de solvente para a remoção simultânea de $CO_2$ e $H_2S$ do gás natural. ..... 18
Figura 12: Mapa para seleção de processo para remoção de $CO_2$ do gás natural. ..... 18
Figura 13: Fluxograma de uma unidade típica de absorção química. ..... 20
Figura 14: Fluxograma de uma unidade típica de absorção física. ..... 22
Figura 15: Esquema do processo de permeação por membrana. ..... 23
Figura 16: Membrana produzida em módulos de fibras ocas ..... 24
Figura 17: Membranas produzidas em módulo de espiral ..... 25
Figura 18: Representação de uma unidade de membranas à esquerda e uma unidade de aminas à direita. ..... 26
Figura 19: Principais cátions e ânions presentes nos líquidos iônicos.. ..... 27
Figura 20: Categorias de líquidos iônicos. ..... 28
Figura 21: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por líquido iônico com regeneração em dois estágios. ..... 35
Figura 22: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por líquido iônico com regeneração em múltiplos estágios. ..... 35
Figura 23: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por amina. ..... 37
Figura 24: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por permeação por membrana. ..... 38

Figura 25: Alternativas de processo avaliadas.. ..... 39
Figura 26: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via absorção por líquido iônico. ..... 55
Figura 27: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via absorção por amina. 57
Figura 28: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via permeação por membrana. ..... 58
Figura 29: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 3%mol via permeação por membrana seguida de absorção por líquido iônico. ..... 59
Figura 30: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 3% molar via permeação por membrana seguida de absorção por amina. ..... 61
Figura 31: Resultado do Consumo Total de Energia. ..... 66
Figura 32: Resultado do Consumo Total de Energia Específico. ..... 67
Figura 33: Resultado da Taxa de Energia ..... 67
Figura 34: Resultado da Emissão de $CO_2$ Específica. ..... 68
Figura 35: Resultado da Perda de Hidrocarbonetos no Gás Injetado Específica. ..... 69
Figura 36: Resultado do Custo do Ciclo de Vida. ..... 70

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1: Preços de solventes orgânicos comuns e alguns líquidos iônicos. ..... 31
Tabela 2: Indicadores de Performance ..... 40
Tabela 3: Preços de matérias-primas admitidos no Brasil. ..... 44
Tabela 4: Especificações das correntes fornecidas por Liu et al. (2016) versus dados obtidos a partir de simulação para o processo LI dois estágios. ..... 46
Tabela 5: Resultados fornecidos por Liu et al. (2016) versus resultados obtidos a partir da simulação do processo LI dois estágios. ..... 46
Tabela 6: Especificações das correntes fornecidas por Liu et al. (2016) versus dados obtidos a partir de simulação para o processo LI múltiplos estágios. ..... 47
Tabela 7: Resultados fornecidos por Liu et al. (2016) versus resultados obtidos a partir da simulação do processo LI múltiplos estágios. ..... 47
Tabela 8: Comparação entre os processos LI dois estágios e LI múltiplos estágios produzindo $CO_2$ a 1 bar. ..... 48
Tabela 9: Comparação entre os desempenhos dos processos LI dois estágios e LI múltiplos estágios produzindo $CO_2$ a 1 bar. ..... 48
Tabela 10: Especificações das correntes fornecidas por Liu et al. (2016) versus dados obtidos a partir de simulação para o processo MDEA. ..... 50
Tabela 11: Resultados fornecidos por Liu et al. (2016) versus resultados obtidos a partir da simulação do processo MDEA. ..... 50
Tabela 12: Resultados do processo PM de acordo com De Oliveira Arinelli et al. (2017) em comparação com os resultados obtidos por simulação. ..... 52
Tabela 13: Descrição da corrente Gás Purificado dos processos LI, MDEA, PM, PM+LI e PM+MDEA. ..... 62
Tabela 14: Descrição da corrente EOR dos processos LI, MDEA, PM, PM+LI e PM+MDEA. ..... 63
Tabela 15: Análise detalhada dos fatores envolvidos no cálculo do Custo do Ciclo de Vida. . 71

## NOMENCLATURA

| | |
|---|---|
| $a_{ij}, b_{ij}, a_{ji}, b_{ji}, \alpha_{ij}$ | Parâmetros de interação binária do modelo NRTL |
| $C_{MO}$ | Custos com mão de obra |
| $C_{MP}$ | Custos com matéria-prima |
| $C_{UT}$ | Custos com utilidades |
| $C_{TA}$ | Custos com tratamento de água |
| $CAPEX_{onshore}$ | CAPEX em ambiente *onshore* |
| $CAPEX_{offshore}$ | CAPEX em ambiente *offshore* |
| $Cp$ | Capacidade térmica |
| $Cp^{ig}$ | Capacidade térmica de gás ideal[b] |
| $CTE$ | Consumo Total de Energia |
| $CTEesp$ | Consumo Total de Energia Específico |
| $E_{CO_2}$ | Emissão de $CO_2$ |
| $EE$ | Energia Elétrica |
| $ECO_2esp$ | Emissão de $CO_2$ Específica |
| $ET$ | Energia Térmica |
| $F_r$ | Vazão molar do retentado |
| $F_a$ | Vazão molar da corrente de alimentação |
| $FS$ | Fração de separação |
| $GN_{exp}$ | Energia gerada a partir da queima do gás natural exportado por hora |
| $GN_{inj}$ | Energia gerada a partir da queima do gás natural injetado por hora |
| $h$ | Número de horas úteis por ano |
| $H$ | Constante de Henry |
| $HR$ | *Heat Rate* |
| $KWe$ | KW de energia elétrica |
| $MM_{C_j}$ | Massa molar do hidrocarboneto j. |
| $\dot{m}_{FC}$ | Vazão mássica de combustível consumido |
| $N_H$ | Número de horas trabalhadas por operador por ano |
| $N_{NP}$ | Número de equipamentos que não envolvem sólidos particulados |
| $N_{OP}$ | Número de operadores |

| | |
|---|---|
| P | Pressão |
| $P$ | Número das etapas do processo que envolvem o manuseamento de sólidos particulados |
| $PCI$ | Poder calorífico inferior |
| $PHCesp$ | Perda de Hidrocarbonetos no Gás Injetado Específica |
| $S_H$ | Média de salário dos operadores por hora |
| T | Temperatura |
| $T_r$ | Temperatura residual |
| $TE$ | Taxa de Energia |
| $t$ | Tempo de vida útil do projeto |
| $tCO_2$ | Tonelada de $CO_2$ |
| $Wt\%C_{C_j}$ | Conteúdo de carbono do hidrocarboneto j |
| $Wt\%C_{Mistura}$ | Conteúdo de carbono da mistura de combustível |
| $Wt\%_j$ | Fração mássica do hidrocarboneto j |
| $Wt\%_{CO_2}$ | Fração mássica de $CO_2$ na mistura de combustível |
| $x_{i,r}$ | Fração molar do componente i no retentado |
| $x_{i,a}$ | Fração molar do componente i na corrente de alimentação |
| x | Coeficiente estequiométrico para o carbono |
| y | Coeficiente estequiométrico para o hidrogênio |
| z | Coeficiente estequiométrico para o oxigênio |
| $\eta$ | Eficiência de Conversão de energia térmica em elétrica |
| $\lambda$ | Condutividade Térmica |
| $\mu$ | Viscosidade |
| $\rho$ | Densidade |
| $\sigma$ | Tensão Superficial |

## ABREVIAÇÕES

| | |
|---|---|
| [Bmim][Ac] | Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| [Bmim][$BF_4$] | Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio |
| [Bmim][$NTf_2$] | Bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1-butil-3-metilimidazólio |
| BBbl | Bilhões de barris |
| CAPEX | Custo de Capital (*Capital Expenditure*) |
| CCS | Captura e Armazenamento de Carbono |
| DEA | Dietanolamina |
| E&P | Exploração e Produção |
| EOR | Recuperação Avançada de Petróleo |
| FPSO | *Floating Production Strage and Offloading* |
| GN | Gás Natural |
| GNE | Gás Natural Exportado |
| GNI | Gás Natural Injetado |
| IBP | Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis |
| LCC | Custo do Ciclo de Vida (*Life Cycle Cost*) |
| LI | Líquido Iônico |
| MDEA | Metildietanolmina |
| MEA | Monoetanolamina |
| $MMsm^3$ | $10^6$ *satandard* $m^3$ |
| OPEX | Custo Operacional (*Operational Expenditure*) |
| PM | Permeação por membrana |
| RGO | Razão gás-óleo |
| TEG | Trietilenoglicol |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Desde a revolução industrial, os combustíveis fósseis se tornaram a principal fonte de energia primária no mundo. Entretanto, o uso abundante de combustíveis fósseis traz danos ao meio ambiente, principalmente associados à emissão de $CO_2$, o principal gás de efeito estufa (LEUNG et al., 2014). Segundo a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency* - IEA, 2017), o setor de energia é responsável por 68% do total de emissão de gases de efeito estufa dos quais 90% correspondem à emissão de $CO_2$.

As emissões de gases de efeito estufa têm como principal efeito o aquecimento global. De acordo com o quinto relatório de avaliação (5th Assessment Report – AR5) do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC, 2014), o período entre 1983 e 2012 foi o mais quente dentre os últimos 1400 anos no Hemisfério Norte e para prevenir os efeitos mais severos do aquecimento global é necessário limitar o aumento de temperatura do planeta a 2°C acima da temperatura do período pré-industrial. Para isso, será necessário reduzir as emissões de gases de efeito estufa entre 40 a 70% até 2050, em comparação aos níveis de 2010, e manter as emissões próximas de zero em 2100 (IPCC, 2014).

Nesse contexto, a captura e armazenamento de carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*) tem se mostrado uma alternativa promissora para reduzir as emissões de gás carbônico e mitigar as mudanças climáticas. O CCS compreende a separação de $CO_2$ de fontes industriais, a compressão e o transporte para um local de armazenamento geológico ou para poços de produção de petróleo, onde a injeção de $CO_2$ proporciona a recuperação avançada de petróleo (EOR - *Enhanced Oil Recovery*). O CCS pode ser usado para abater o $CO_2$ de gases exausto ou no processamento de gás natural (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017).

A crescente demanda por petróleo e gás natural para geração de energia tem motivado a indústria petrolífera a buscar novas reservas em campos de produção localizados em águas profundas e ultra profundas. Em função da descoberta do pré-sal, as reservas brasileiras aumentaram de menos de 15 BBbl em 2004 para cerca de 40 BBbl em 2016 (ANP, 2004; ANP, 2016). A exploração e produção (E&P) de óleo e gás em águas profundas e ultra profundas, entretanto, trouxe novos desafios para a indústria de E&P em função da alta razão gás-óleo

(RGO) e do alto teor de $CO_2$ presente no gás produzido nos campos offshore, onde óleo, gás natural e água são, normalmente, produzidos simultaneamente (ARAÚJO et al., 2017).

Para extrair o óleo e comercializar o gás natural, portanto, é necessário tratar o gás rico em $CO_2$. O condicionamento ou processamento primário do gás natural inclui as etapas de desidratação, remoção de hidrocarbonetos mais pesados, dessulfurização e remoção de $CO_2$ visando reduzir o volume de inertes no gás a ser transportado, aumentar o valor agregado do gás comercializado e diminuir as emissões de $CO_2$ a partir da queima do gás natural. Os processos usados para tratamento do gás natural incluem absorção, adsorção, permeação por membrana e destilação criogênica (ARAÚJO et al., 2017; ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017).

No processo de absorção, um solvente líquido é utilizado para capturar o $CO_2$ presente no gás e é regenerado sob aumento de temperatura e/ou redução de pressão. Na absorção química, o solvente forma ligações químicas com o $CO_2$ o que proporciona uma maior seletividade, mas requer uma grande quantidade de energia durante o processo de regeneração. Na absorção física, a fraca interação entre o solvente e o gás carbônico implica uma menor seletividade, mas também uma menor quantidade de energia necessária para a regeneração do solvente (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; LEUNG et al., 2014).

A permeação por membranas que permitem a passagem preferencial de $CO_2$, retendo os demais componentes do gás natural, oferece algumas vantagens em relação à absorção química como menor *footprint*, modularidade e fácil escalonamento. Entretanto, essa tecnologia limita-se às correntes com alta pressão parcial de $CO_2$, o que impede seu uso para remoção de $CO_2$ de gases exausto. Sendo assim, para médias e altas pressões parciais de $CO_2$ no gás de alimentação, a permeação por membranas tem um melhor desempenho em comparação aos processos de absorção química, enquanto a absorção química é mais indicada para gases com baixa pressão parcial de $CO_2$ (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; BAKER E LOKHANDWALA, 2008; LEUNG et al., 2014).

A fim de superar as limitações de cada alternativa, há ainda o emprego de processos híbridos que adotam, por exemplo, permeação por membrana em conjunto com absorção química. De acordo com Baker e Lokhandwala (2008), o uso de membrana para uma remoção em massa de $CO_2$ combinado com o uso de absorção química para uma maior seletividade

apresenta uma melhor performance econômica do que as alternativas convencionais empregadas separadamente.

A tecnologia mais madura usada para remoção de $CO_2$ de gases ácidos é a absorção química com aminas, como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolmina (MDEA). Apesar de apresentarem alta seletividade e solubilidade de $CO_2$, as aminas apresentam algumas desvantagens como perda de solvente por degradação e evaporação, alta demanda energética durante o processo de regeneração, corrosão dos equipamentos, além da alta toxicidade e da emissão de compostos nitrogenados que podem trazer prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente (LEUNG et al., 2014; HUANG et al., 2014).

Os líquidos iônicos (LIs), sais compostos por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico, têm apresentado bons resultados como alternativa aos solventes a base de aminas devido à sua baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e elevada solubilidade de $CO_2$. Além disso, em função do mecanismo de absorção física, o processo de absorção com líquido iônico requer uma menor quantidade de energia durante a etapa de regeneração em comparação ao processo de absorção com aminas. Os LIs, também chamados de solventes verdes, são menos tóxicos do que as aminas e a infinidade de combinações entre cátions e ânions permite a síntese de líquidos iônicos com propriedades adequadas a um determinado processo (BRENNECKE e BURCU, 2010; HUANG et al., 2014; LIU et al., 2016).

Entretanto, os líquidos iônicos são mais caros do que os solventes convencionais por não serem comercializados em escala industrial. Segundo a BASF, o preço dos líquidos iônicos em escala industrial reduziria cerca de 96%, mas ainda assim os LIs custariam cerca de 10 a 20 vezes mais do que os solventes convencionais (RAMDIN et al., 2012). Os LIs também apresentam elevada viscosidade, o que implica um maior custo com bombeamento e uma redução das taxas de transferência de massa (BRANCO et al., 2011). Uma opção para mitigar esses aspectos negativos são as misturas de LI com água ou aminas que reduzem a viscosidade e diminuem o custo do solvente em relação ao LI puro. Além disso, a combinação da absorção química das aminas com a absorção física dos LIs proporciona um aumento na capacidade de absorção de $CO_2$ em relação ao LI puro e uma redução da demanda de energia em relação às aminas puras (ZENG et al., 2017).

## 1.2 MOTIVAÇÃO

Com a crescente demanda por tecnologias verdes, os líquidos iônicos têm recebido bastante atenção por serem potenciais alternativas aos solventes a base de aminas nos processos de absorção de $CO_2$ (LIU et al., 2016). Apesar de possuírem propriedades como baixa volatilidade, alta estabilidade térmica, alta solubilidade de $CO_2$, baixa toxicidade e não serem corrosivos, os LIs apresentam barreiras como alta viscosidade e alto custo que devem ser superadas pelos aspectos positivos para justificar sua aplicação industrial como solvente na captura de $CO_2$. Um aspecto que pode tornar o uso de LIs atrativo é a possibilidade de síntese de LIs com propriedades adequadas a uma determinada aplicação. Dessa forma, a síntese de líquidos iônicos com baixa viscosidade, alta solubilidade de $CO_2$ e baixo custo é altamente desejável para sua aplicação industrial como solvente em processos de absorção de $CO_2$.

Para avaliar o desempenho do processo de absorção com líquido iônico, o gás natural proveniente dos campos do pré-sal brasileiro é usado como objeto de estudo deste trabalho uma vez que a E&P de petróleo em águas profundas e ultra profundas com gás natural associado contendo alto teor de $CO_2$ e alta razão gás-óleo (RGO) desafia o estado da arte do processamento de gás natural *upstream*. No Brasil, a descoberta do campo de Libra em 2010 colocou restrições rigorosas às tecnologias de remoção de $CO_2$ em plataformas *offshore* pois este é o maior reservatório até hoje na região do pré-sal contendo um gás com concentração de $CO_2$ acima de 40% e RGO de aproximadamente 600 $sm^3/m^3$ (ARINELLI et al., 2017; ARAÚJO et al., 2017). Como o processamento de gás natural nessas condições extremas impulsiona o desenvolvimento de novas tecnologias para separação de $CO_2$, escolheu-se o campo de Libra como objeto de estudo deste trabalho.

Nesse contexto, a avaliação do desempenho de processos a partir de simulação é essencial para o desenvolvimento de novas tecnologias. Entretanto, a modelagem e a simulação de processos de absorção de $CO_2$ com líquidos iônicos tem sido pouco explorada na literatura em função da falta de disponibilidade de dados termodinâmicos robustos (LIU et al., 2016). O presente trabalho, portanto, visa avaliar o desempenho técnico e econômico do processo de remoção de $CO_2$ do gás natural oriundo do campo de Libra por absorção física com líquido iônico em comparação com as tecnologias vigentes de absorção química com

amina e permeação por membrana a partir da simulação das alternativas de processo em ambiente Aspen Plus (AspenTech Inc.).

## 1.3 OBJETIVO

Este trabalho visa avaliar o desempenho de tecnologia de captura de $CO_2$ por absorção física com líquido iônico nos aspectos técnicos e econômicos em comparação às tecnologias de absorção química com amina e permeação por membrana.

Os objetivos específicos são:

i. Seleção e validação de modelos para simulação de processos de separação de $CO_2$ de gás natural via absorção com líquido iônico, absorção com amina e permeação por membranas;
ii. Aplicação dos modelos selecionados à remoção do $CO_2$ presente no gás natural proveniente do campo Libra, na região do pré-sal brasileiro;
iii. Avaliação técnica e econômica das alternativas selecionadas para remoção do $CO_2$ presente no gás oriundo do campo de Libra.

## 1.4 ESTRUTURA

Este trabalho é dividido em sete capítulos. O Capítulo 1, contextualiza o cenário em que se enquadra o estudo, a motivação do trabalho e seus objetivos. O Capítulo 2 introduz uma revisão bibliográfica a respeito das perspectivas do setor de gás natural no Brasil, dos desafios do processamento de gás no pré-sal brasileiro, das etapas do processamento de gás natural, das tecnologias usadas para remoção de $CO_2$, em especial absorção física, absorção química e permeação por membranas, e do estado da arte dos líquidos iônicos, incluindo as principais vantagens e desvantagens de sua utilização como solvente em processos de captura de $CO_2$.

No Capítulo 3, é apresentada a metodologia usada para simulação dos processos de absorção física com líquido iônico, absorção química com amina e permeação por membrana; para determinação do estudo de caso e para avaliação técnica e econômica das alternativas analisadas. O Capítulo 4 reporta os resultados da validação dos modelos disponíveis na literatura para simulação dos processos de separação de $CO_2$ via absorção com líquido iônico, absorção com amina e permeação por membrana.

No Capítulo 5, encontram-se os resultados da simulação dos processos aplicados ao estudo de caso do pré-sal brasileiro, campo de Libra, enquanto o Capítulo 6 mostra os resultados e a discussão da avaliação técnica e econômica das alternativas de processo avaliadas. Finalmente, o Capítulo 7 apresenta as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 2.1 PERSPECTIVAS DO GÁS NATURAL NO BRASIL

Historicamente, o principal objetivo da indústria de E&P brasileira é a busca pela produção de petróleo em função da crescente demanda por seus produtos. Entretanto, a descoberta do pré-sal nos anos 2000 impulsionou a produção de gás natural (GN) no Brasil que passou de 46 milhões de $m^3$ por dia em 2004 para 101,3 milhões de $m^3$ por dia em 2017, correspondendo a 45,6% da produção nacional (IBP-UFRJ, 2017a). A Figura 1 mostra a evolução da produção de GN no Brasil de acordo com o ambiente exploratório.

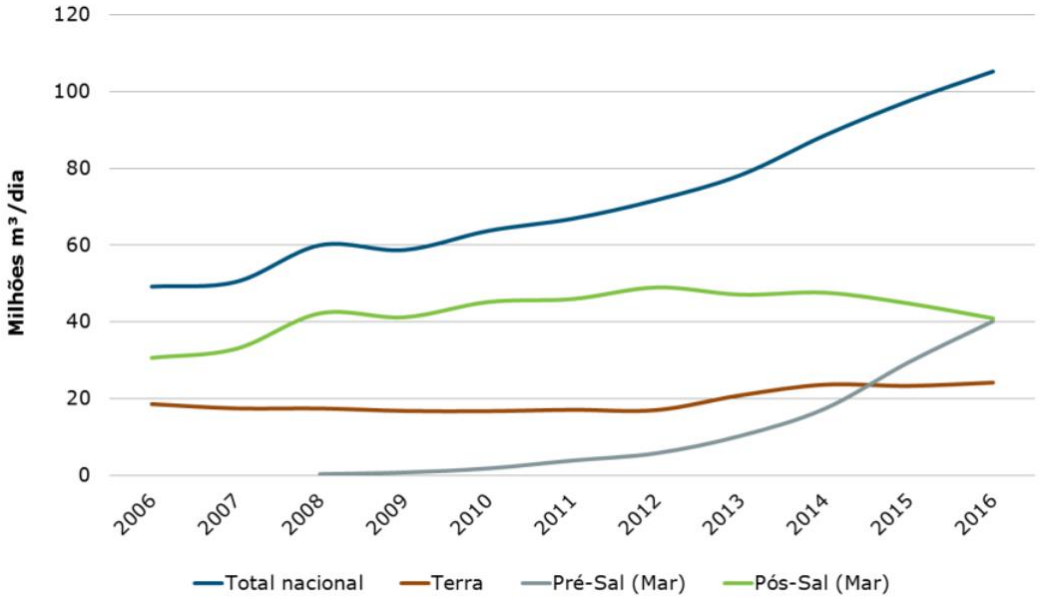


**Figura 1: Evolução da produção de Gás Natural no Brasil**
**Fonte: IBP-UFRJ, 2017a.**

Desde a descoberta do pré-sal, o mercado de GN brasileiro tem passado por um período de grandes transformações. Atualmente, uma liberalização do mercado está sendo indicada pela redução da participação da Petrobrás no segmento de distribuição e transporte dutoviário de gás e pelas mudanças regulatórias realizadas com o “Gás para Crescer” (FIRJAN, 2017).

De fato, os desinvestimentos realizados pela Petrobrás, a principal responsável pelo desenvolvimento da indústria de gás natural no país, aliado à crescente participação de fontes intermitentes de energia, o que aumenta a necessidade de termoelétricas na matriz energética, provocou a necessidade da implementação de mudanças no setor capazes de

atrair os investimentos necessários para o crescimento do mercado, garantir o abastecimento nacional e promover maior competitividade do setor impulsionando o crescimento econômico nacional (FIRJAN, 2017).

Nesse contexto, o Ministério de Minas e Energia lançou em 2016 a iniciativa "Gás para Crescer" que visa a formação de um mercado com diversidade de agentes, liquidez e competitividade. Essa iniciativa propõe alterações importantes na estrutura tributária do setor de GN, na integração entre os setores de energia elétrica e GN e na regulamentação das atividades do escoamento da produção, processamento, transporte e comercialização do GN (FIRJAN, 2017).

A fim de estimar o impacto dessas mudanças para o setor de GN, o IBP (Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis) projetou as curvas de oferta e demanda doméstica até 2030, como mostra a Figura 2.

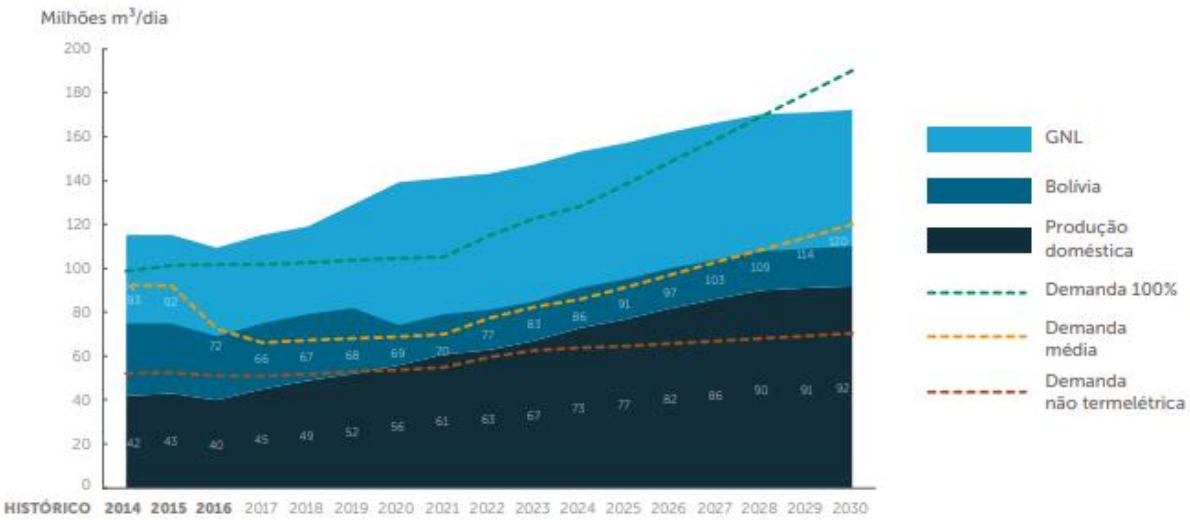


**Figura 2: Projeção de oferta e demanda de gás natural no Brasil.**
**Fonte: FIRJAN, 2017.**

De acordo com a previsão realizada pelo IBP, com a realização regular de Rodadas de Licitação a partir de 2017 e a consequente entrada em operação de novas unidades de produção a partir de 2024, espera-se um crescimento estável na produção doméstica de GN até 2030, alcançando uma oferta disponível ao mercado de 92 milhões de m³/dia no sistema integrado, já excluídos o consumo em E&P, reinjeção e perdas (FIRJAN, 2017).

O crescimento da demanda de GN tanto para uso industrial quanto para geração de energia, à exceção do consumo para geração de energia elétrica, acompanha o crescimento

do PIB industrial. Portanto, seguindo a previsão de cenários macroeconômicos para os próximos anos, o IBP estimou que se observará uma recuperação gradual, com crescimento modesto até 2030, levando a demanda não termoelétrica a 70 milhões de m³/dia (FIRJAN, 2017).

Dessa forma, com a expectativa de que a oferta de gás doméstico ultrapasse a demanda não térmica a partir de 2023, haverá uma disponibilidade de GN de produção associada e não associada ao petróleo para o mercado de 22 milhões de m³/dia ao final do período, de acordo com o estudo realizado pelo IBP (FIRJAN, 2017). Sendo assim, a expansão do setor de GN no Brasil é uma oportunidade de desenvolvimento econômico e geração de emprego (IBP, 2017).

## 2.2 DESAFIOS DO PRÉ-SAL BRASILEIRO

A exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultra profundas desafia o estado da arte da indústria de E&P em função da alta razão gás-óleo (RGO) e do alto teor de $CO_2$ presente no gás produzido. Além disso, as reservas encontradas na região do pré-sal estão a mais de 300 km da costa e a uma profundidade de mais de 7 mil metros em relação ao nível do mar, o que exige um aparato tecnológico bem mais robusto em comparação com a extração na camada pós-sal (GOUVEA, 2010). O polígono do pré-sal possui cerca de 800 km de extensão e 200 km de largura na área oceânica territorial dos estados de Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santos, como apresentado na Figura 3 (IBP-UFRJ, 2017b). A Figura 4 mostra a profundidade da camada do pré-sal em relação à camada pós-sal.

Atualmente, em função das restrições de emissão de carbono, o gás produzido nas plataformas *offshore* não pode ser simplesmente queimado. A Resolução ANP n° 249 de Novembro de 2000 aprova o Regulamento Técnico de Queimas e Perdas de Petróleo e Gás Natural e estabelece limites para as queimas e perdas dispensadas de autorização da agência. Dessa forma, o aproveitamento do gás natural vem crescendo nos últimos anos. Em Agosto de 2017, por exemplo, o aproveitamento do gás natural alcançou um recorde de 97%, o que representa uma redução de 31,8% do volume de gás queimado em comparação ao mesmo mês do ano anterior (ANP, 2017).

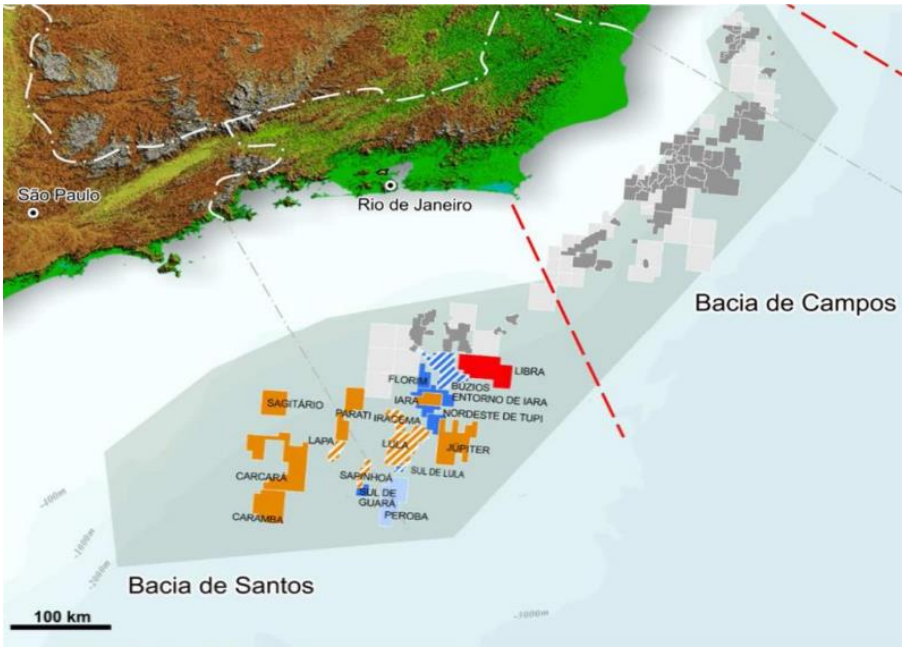


**Figura 3: Polígono do pré-sal.**
**Fonte: PPSA, 2016.**

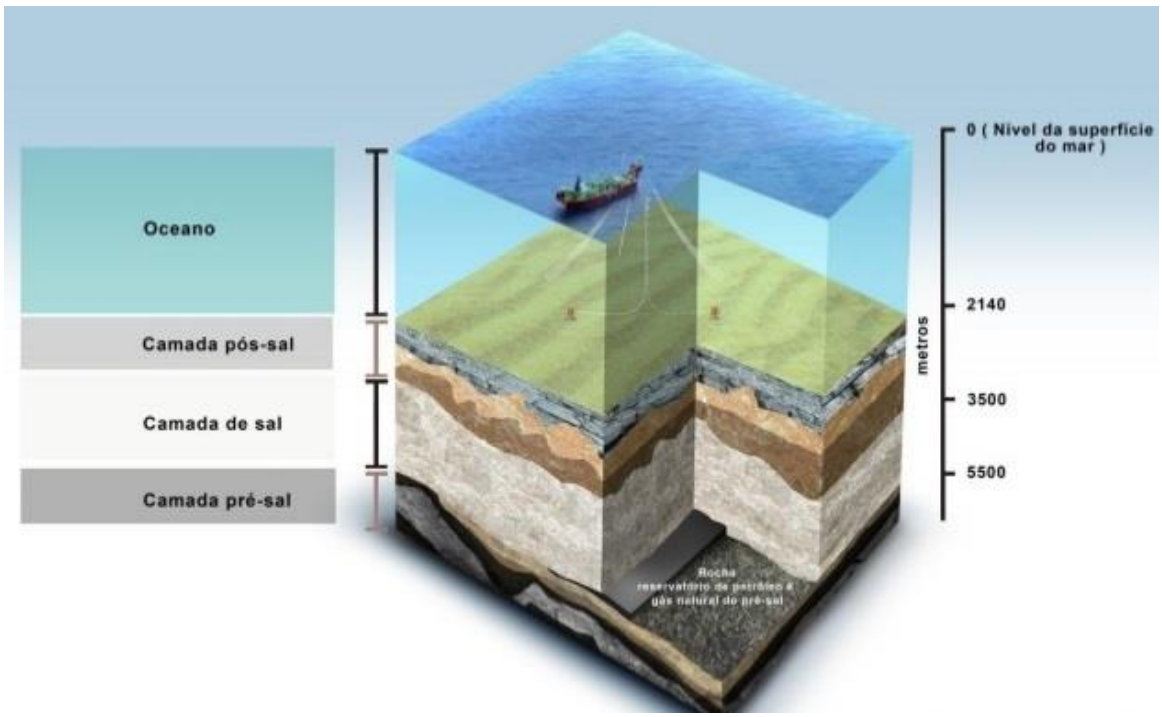


**Figura 4: Profundidade da camada pré-sal.**
**Fonte: http://diariodopresal.files.wordpress.com**

O aproveitamento do gás natural oriundo do pré-sal, entretanto, apresenta desafios técnicos e econômicos em função do alto teor de $CO_2$ e da grande distância da costa, o que implica em elevados custos com processamento e transporte do gás. Além disso, a necessidade de um mercado compatível com os grandes volumes dos projetos e com a

característica de inflexibilidade da produção (gás associado) impõe mais uma barreira a ser superada para atrair investimentos no aproveitamento comercial do gás natural (IBP-UFRJ, 2017b).

Uma análise da rentabilidade do aproveitamento do GN para diferentes cenários de preço do gás realizada pelo IBP em parceria com a UFRJ mostrou que o aproveitamento do GN do pré-sal seria viável apenas com preços de gás acima de US$ 3 por MMBtu, assumindo Taxa Interna de Retorno (IRR) do projeto maior do que 10%, como mostra a Figura 5. Essa análise considerou apenas os custos para separação do $CO_2$, escoamento do gás e tratamento em uma UPGN localizada na costa, desconsiderando os custos de E&P, transporte e distribuição (IBP-UFRJ, 2017b).

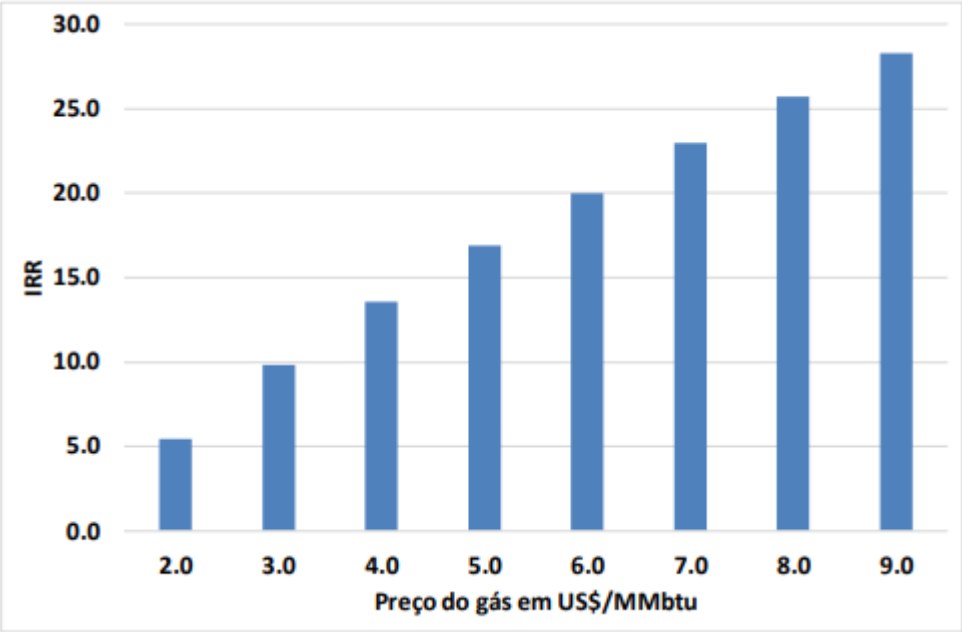


**Figura 5: Análise da rentabilidade do aproveitamento do gás natural para diferentes cenários de preço do gás.**
**Fonte: IBP-UFRJ, 2017b.**

A análise apresentada na Figura 5 demonstra que a redução do custo de processamento do GN é um fator importante para promover investimentos no seu aproveitamento comercial e, nesse contexto, as tecnologias de separação de $CO_2$ de GN assumem um papel de extrema relevância para a competitividade econômica dessa atividade.

O aproveitamento do gás rico em $CO_2$ implica em dar um destino seguro ao $CO_2$ removido. Nas plataformas *offshore*, o destino mais comum dado ao $CO_2$ é a recuperação

avançada de petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR). O gás carbônico diminui a viscosidade e a densidade do óleo, melhorando a fluidez e a elevação de óleo. A EOR aumenta a recuperação de petróleo em 30 a 60%, elevando a vida econômica dos reservatórios (KWAK et al., 2014; LUU et al., 2016).

Um outro aspecto importante na E&P *offshore* é o transporte de óleo. Para evitar a construção de dutos de petróleo da plataforma até a costa, os campos *offshore* têm empregado plataformas flutuantes (FPSO - *Floating Production Strage and Offloading*) que permitem o armazenamento do óleo bruto em tanques e posterior transporte em navios-tanque para ser comercializado ou refinado em terra, como mostra a Figura 6. As FPSO's também são vantajosas por serem autossuficientes, possuírem alta capacidade de armazenamento de óleo e por se movimentarem facilmente diante de uma instabilidade ambiental ou política (ARAÚJO et al., 2017; MODEC, 2017).

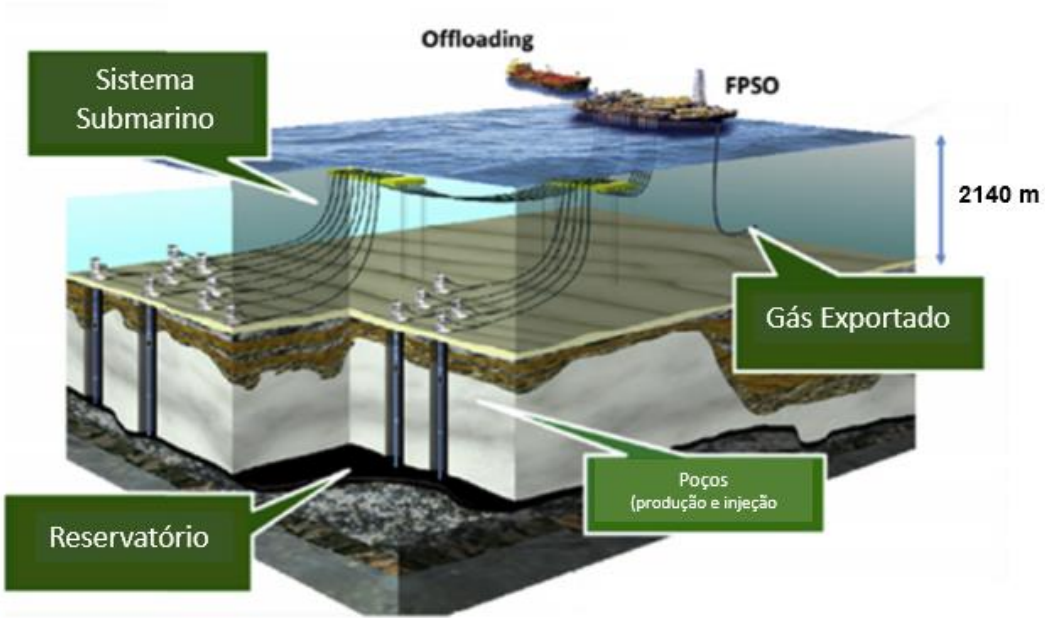


**Figura 6: Sistema de escoamento de petróleo e gás natural em uma FPSO.**
**Fonte: Adaptado de Araújo et al., 2017.**

Atualmente, existem 178 FPSO's em operação ao redor do mundo, das quais 44 atuam no Brasil. Como apresentado na Figura 7, o Brasil é o país com o maior número de FPSO's em operação, seguido pelo Reino Unido com 17 unidades, daí a relevância das FPSO's como objeto de estudo deste trabalho (BARTON et al., 2017).

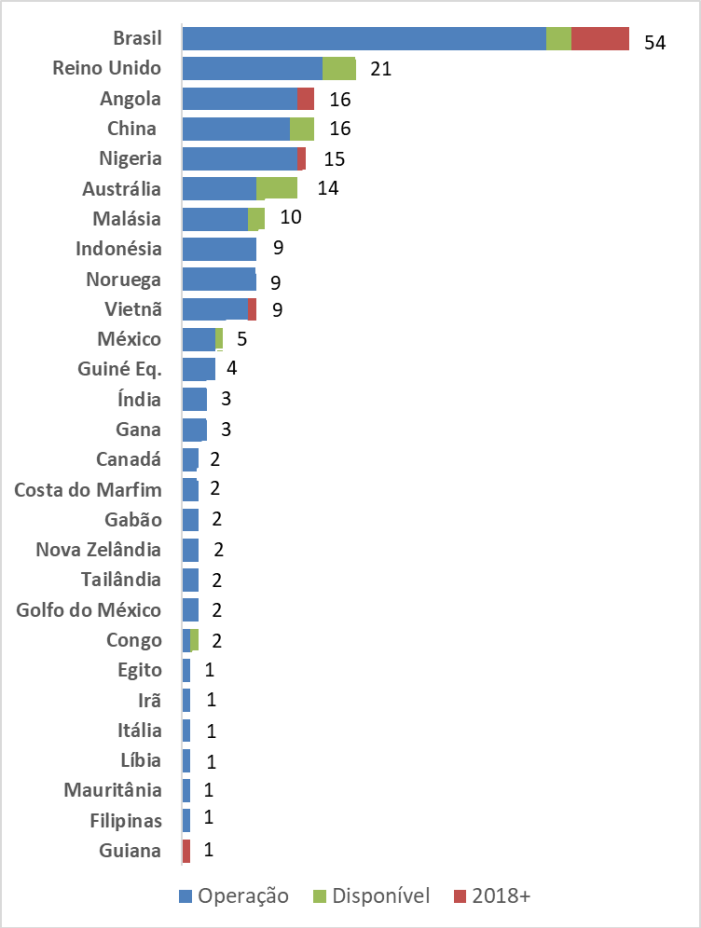


**Figura 7: Unidades FPSO por local.**
**Fonte: Adaptado de Barton et al. (2017).**

As FPSO's, entretanto, possuem uma importante limitação em relação ao peso suportado e à área disponível nos *decks* para as instalações. Como, em função da alta RGO, a vazão de gás a ser tratado é bastante elevada, o principal impacto em termos de área e peso nas FPSO's é causado pela planta de processamento do GN. As limitações de peso e área também provocam uma limitação da energia disponível nas FPSO's para o tratamento do GN. Como a energia elétrica nas FPSO's é fornecida por turbinas a gás, um aumento da demanda energética implica em aumento do número de turbinas necessárias para suprir essa demanda e, consequentemente, em maior peso e área necessários para instalação das mesmas. Novamente, a demanda de energia elétrica necessária para tratamento e compressão do GN é muito maior do que para o tratamento do óleo (PINTO et al., 2014).

A limitação de peso e área das FPSO's criou uma oportunidade para a utilização de membranas em função do menor *footprint* e maior modularidade em comparação às tecnologias de absorção química e física. Enquanto, ao redor do mundo, os projetos de CCS

são dominados pelas tecnologias de absorção, principalmente a absorção física, na região do pré-sal brasileiro, a tecnologia mais empregada para separação de $CO_2$ é a permeação por membrana (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; ARAÚJO et al., 2017).

Este trabalho se concentra na avaliação de tecnologias para remoção de $CO_2$ buscando solucionar as restrições envolvendo o processamento de gás natural associado com alto teor de $CO_2$ e alta RGO.

## 2.3 PROCESSAMENTO DO GÁS NATURAL

As principais tecnologias associadas à captura de $CO_2$ durante os processos de combustão são: pré-combustão, pós-combustão e oxicombustão, como ilustrado na Figura 8.

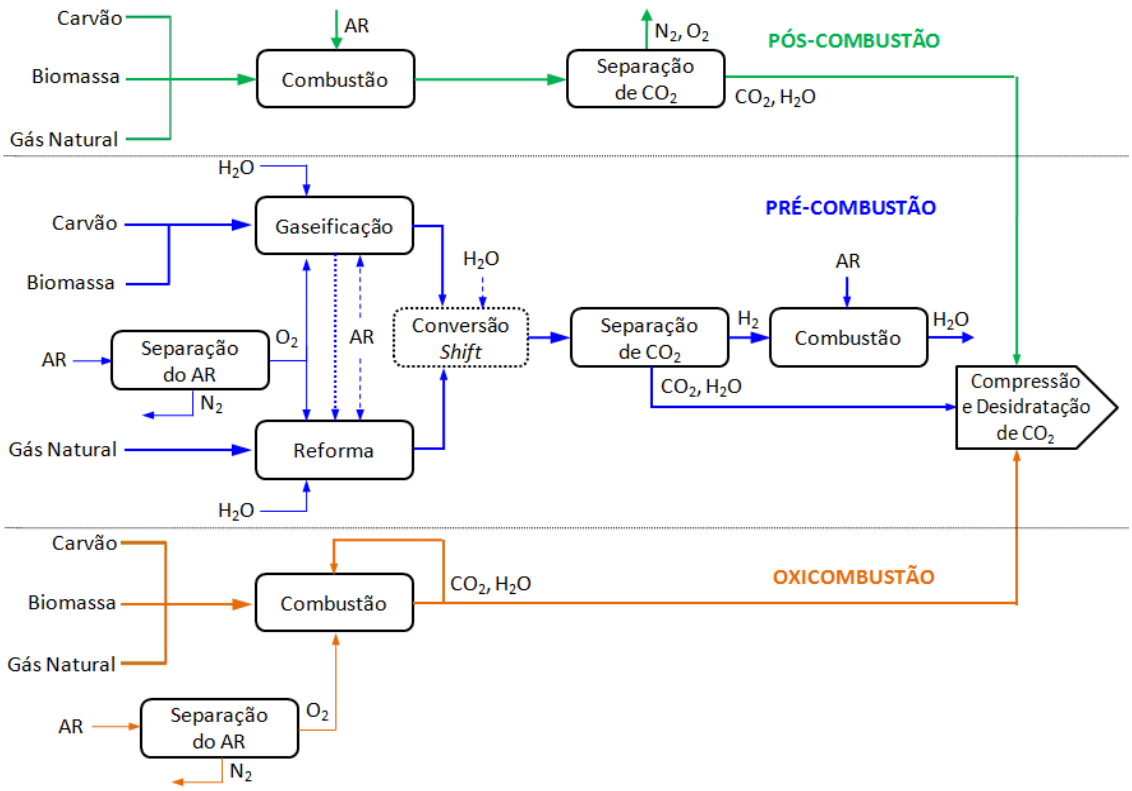


**Figura 8: Tecnologias para separação de $CO_2$ nos processos de combustão.**
**Fonte: BRIGAGÃO, 2016.**

No processo de captura de $CO_2$ pré-combustão, o combustível é convertido em gás de síntese ($CO+H_2$), em seguida o CO é convertido em $CO_2$ e o $CO_2$ é então separado do $H_2$. No processo pós-combustão, o $CO_2$ é separado do $N_2$ presente no gás exausto enquanto, no processo oxicombustão, o oxigênio é usado em substituição ao ar atmosférico e o $CO_2$ é separado do $O_2$. Já no processamento do gás natural, o $CO_2$ é removido do metano e de

hidrocarbonetos leves a fim de atender as especificações de comercialização do GN (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017).

No Brasil, o GN é predominantemente de origem associada, ou seja, encontra-se juntamente com petróleo e água no reservatório. Logo, antes de comercializar os produtos de interesse é necessário separar essa mistura trifásica. Após passar pelo separador trifásico, a água é tratada e direcionada para descarte ou reinjeção, o óleo é transferido para as refinarias e o gás passa por um processamento primário antes de ser enviado para as Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN's), onde será fracionado em compostos de maior valor agregado (VAZ et al., 2008).

O processamento primário de GN inclui as etapas de remoção de água, de hidrocarbonetos pesados, de $H_2S$ e de $CO_2$, como mostra a Figura 9, a fim de garantir as condições mínimas de qualidade do gás necessárias para queima ou para transporte até as UPGN's (VAZ et al., 2008).

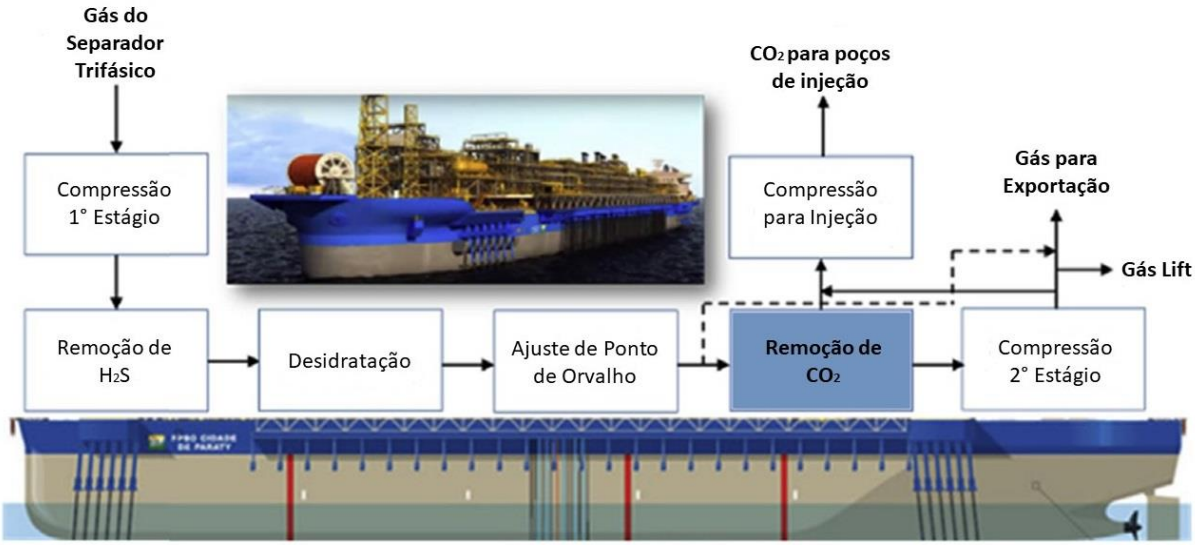


**Figura 9: Etapas do condicionamento do gás natural em plataformas offshore.**
**Fonte: Adaptado de Araújo et al. (2017).**

A desidratação do GN evita a corrosão, a formação de hidratos e o congelamento em equipamentos e tubulações. Pode ser feita por meio de absorção por solventes líquidos ou adsorção em sólidos, sendo as tecnologias mais empregadas a absorção com trietilenoglicol (TEG) e a adsorção em peneiras moleculares. A utilização de peneiras moleculares ocorre, normalmente, quando o limite de concentração de água no GN seco não pode ser atingido

pela absorção com TEG. A remoção da água é particularmente desafiadora no GN proveniente do pré-sal em função do seu alto teor de $CO_2$, o que provoca um significativo teor de água na fase gás após a separação trifásica gás-óleo-água (SANTOS et al., 2017).

A fim de evitar a condensação de hidrocarbonetos pesados nos gasodutos, é necessário ajustar o ponto de orvalho do gás com a remoção desses hidrocarbonetos por meio de refrigeração, absorção refrigerada, turbo-expansão ou expansão Joule-Thonson, sendo a última a alternativa mais usada nas plataformas *offshore* (ARINELLI et al., 2017; VAZ et al., 2008). Além disso, a condensação de hidrocarbonetos durante o processo de remoção de $CO_2$ via permeação por membranas promove a plastificação da mesma, sendo necessário o ajuste do ponto de orvalho do gás para evitar a condensação de hidrocarbonetos antes da passagem pela membrana (BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

Os compostos de enxofre ($H_2S$, mercaptanas, etc.) devem ser removidos por causarem problemas como perigo à saúde humana, não conformidade ambiental, toxicidade, corrosão, odor ofensivo, redução da eficiência dos equipamentos e redução do valor do gás natural comercializado (FIDLER et al., 2003). Já o $CO_2$, além de provocar a corrosão dos equipamentos e tubulações, reduz o poder calorífico do gás e deve ser removido, eliminando o excesso de inertes no gás a ser transportado e diminuindo as emissões de $CO_2$ a partir da queima do GN (PETERS et al.,2011).

O processo de remoção dos gases ácidos ($H_2S$ e $CO_2$) é também conhecido como adoçamento e inclui as tecnologias de absorção química e física, adsorção, permeação por membrana e destilação criogênica. Os principais fatores na escolha da tecnologia a ser utilizada para remoção de $CO_2$ são a pressão parcial de $CO_2$ presente no gás e a localização da planta, *onshore* vs. *offshore* (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017).

A absorção química é mais adequada para gases com baixa pressão parcial de $CO_2$, entre 5 e 8 bar, enquanto para médias e altas pressões parciais de $CO_2$ a permeação por membrana tem um melhor desempenho (SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012). Já para pressões parciais de $CO_2$ mais elevadas, acima de 15 bar, a absorção física é mais indicada. Para pressões parciais de $CO_2$ muito elevadas a destilação criogênica se torna interessante por produzir $CO_2$ líquido a alta pressão, mais adequado para o transporte. Porém, a alta demanda energética para a refrigeração pode não compensar essa vantagem. Em relação à localização,

as plantas *offshore* apresentam uma limitação de peso e área, priorizando tecnologias com menor *footprint* como a permeação por membrana (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; AGIAYE e OTHMAN,2016).

Tennyson e Schaaf (1997) desenvolveram critérios para seleção do melhor solvente (físico ou químico) para os processos de absorção de gases ácidos de acordo com a pressão parcial de gás ácido no produto e na alimentação, como mostram as Figuras 10 e 11. Já Baker e Lokhandwala (2008) propuseram um mapa para a seleção entre os processos de permeação por membrana e absorção química por amina de acordo com a vazão e a concentração de $CO_2$ no gás natural (Figura 12).

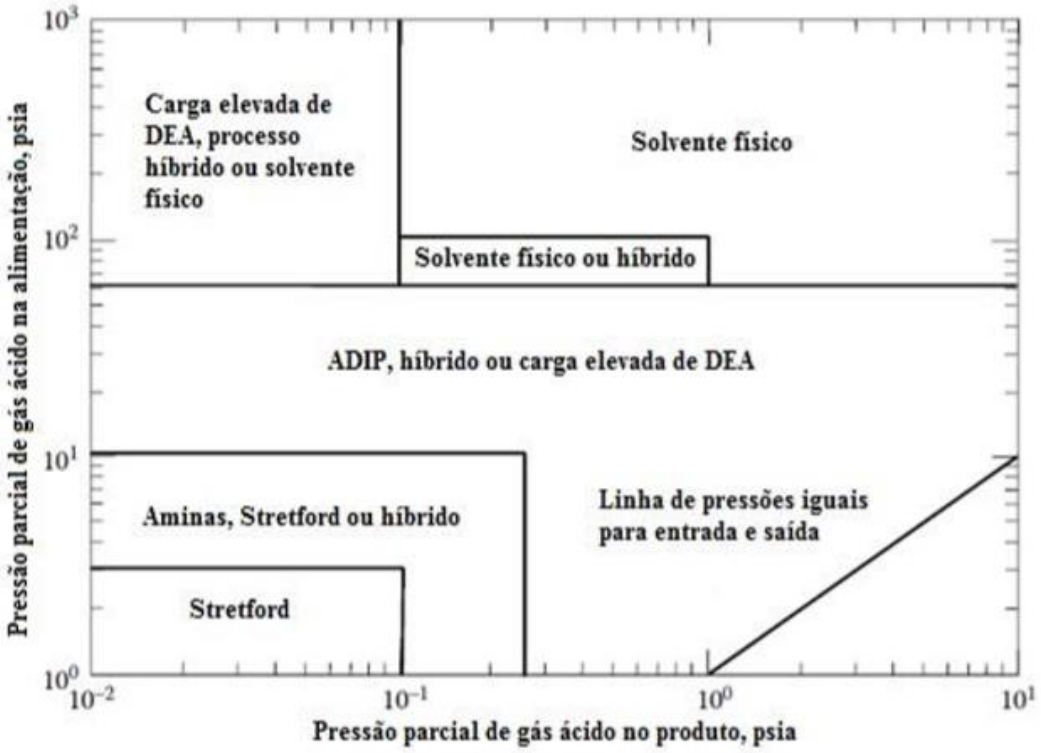


**Figura 10: Mapa para seleção de solvente para a remoção de $CO_2$ sem $H_2S$ na composição do gás.**
**Fonte: Adaptado de Tennyson e Schaaf (1977), *apud* Santos (2014).**

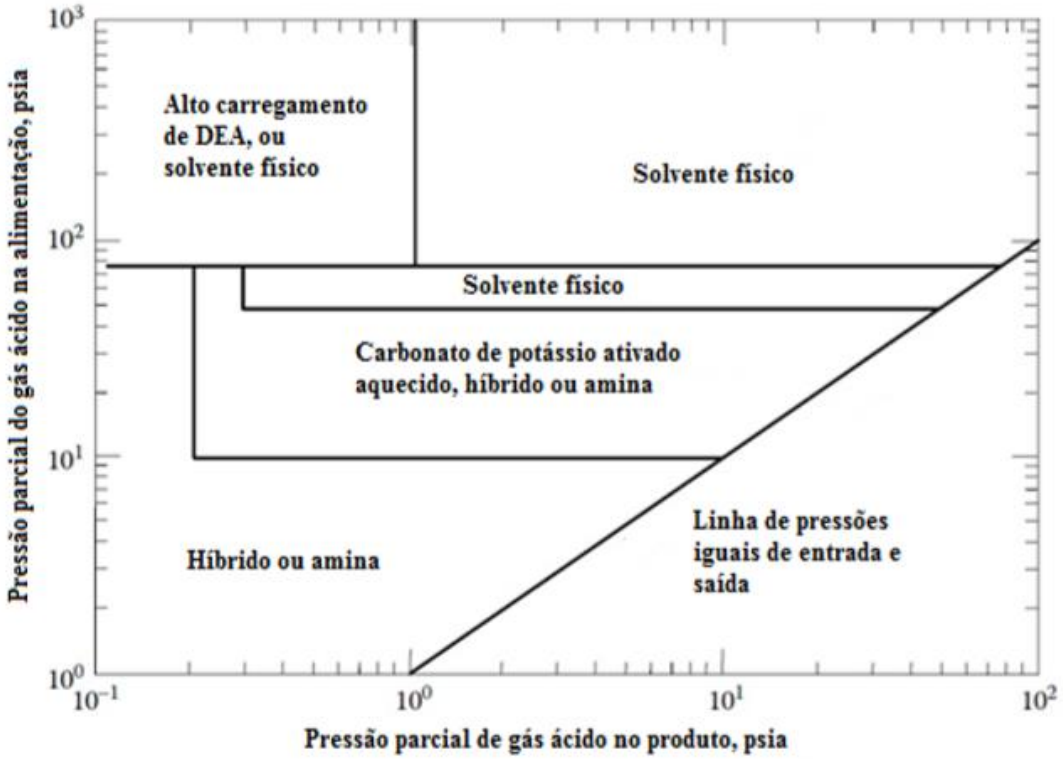


**Figura 11: Mapa para seleção de solvente para a remoção simultânea de $CO_2$ e $H_2S$ do gás natural.**
**Fonte: Adaptado de Tennyson e Schaaf (1977), *apud* Santos (2014).**

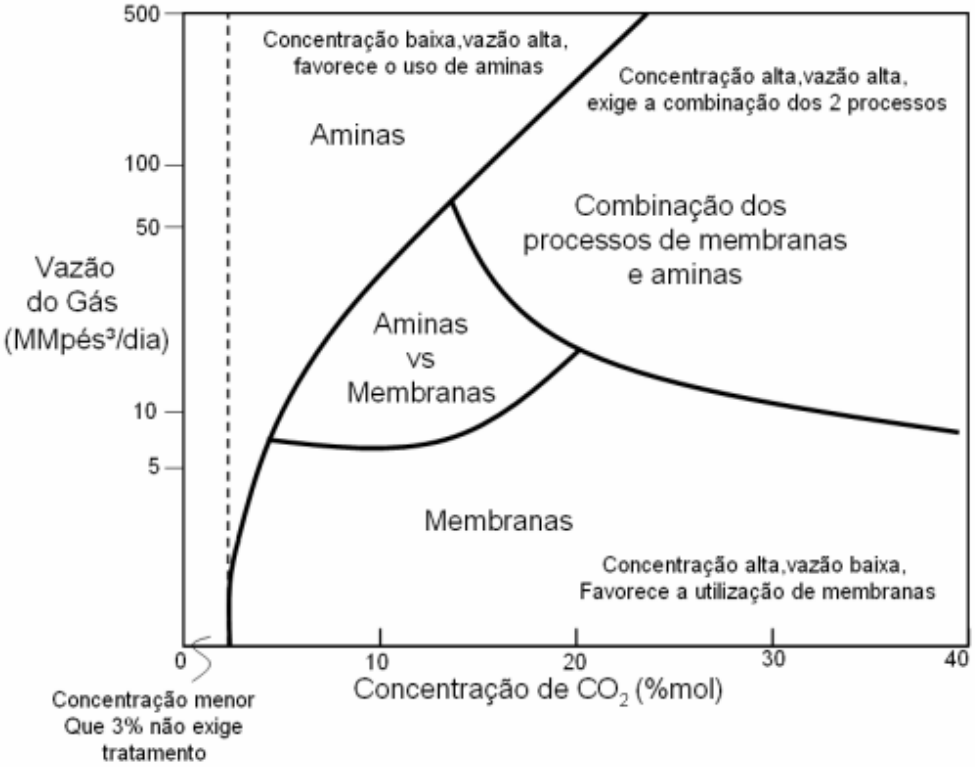


**Figura 12: Mapa para seleção de processo para remoção de $CO_2$ do gás natural.**
**Fonte: Adaptado de Baker e Lokhandwala (2008), *apud* Nakao (2010).**

### 2.3.1 Absorção Química

Na absorção química, o gás ácido reage com um solvente alcalino, formando ligações covalentes e liberando calor. Os solventes mais utilizados nesse processo são soluções de aminas com concentrações que variam de 10 a 65% em peso de amina. As aminas são compostos orgânicos derivados da amônia ($NH_3$) em que um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por um grupo alquila ou aromático. O grupo funcional ($-NH_2$) da molécula de amina fornece o caráter básico que permite que a amina reaja com gases ácidos. As aminas mais utilizadas em processos de absorção de $CO_2$ são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) (RUFFORD et al., 2012; SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

O processo de remoção de $CO_2$ por aminas é composto por duas etapas: dissolução de $CO_2$ na solução aquosa de amina e reação entre o $CO_2$ (ácido fraco) e a amina (base fraca). A primeira etapa é uma absorção física governada pela pressão parcial de $CO_2$ no gás de alimentação. Na segunda etapa, a reação reversível entre o $CO_2$ e a amina é favorecida sob alta pressão e baixa temperatura enquanto a reação inversa ocorre sob baixa pressão e alta temperatura, liberando $CO_2$ e regenerando o solvente (RUFFORD et al., 2012).

Os mecanismos de reação envolvidos na segunda etapa variam de acordo com o número de hidrogênios substituídos das aminas. As aminas primárias e secundárias formam um composto intermediário, o carbamato, por reação direta com o $CO_2$, como apresentado na Equação 1. As aminas terciárias, entretanto, por não terem um hidrogênio livre ao redor do átomo de nitrogênio não reagem diretamente com o $CO_2$. Sendo assim, o bicarbonato, formado pela hidrólise e dissociação do $CO_2$, reage com as aminas terciárias de acordo com a Equação 2 (BINDWAL et al., 2011; RUFFORD et al., 2012).

$$RNH_2 + CO_2 \leftrightarrow RNHCOO^- + H^+ \tag{1}$$

$$RR'R''N + CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3{}^- \tag{2}$$

Usualmente, nos processos de absorção com aminas, o gás a ser tratado é admitido no fundo da coluna de absorção e escoa em contracorrente com a solução de amina, que absorve os gases ácidos da corrente gasosa continuamente. O gás purificado é liberado pelo topo da coluna enquanto o solvente rico em gases ácidos sai pelo fundo e é enviado para um vaso de

flash para recuperação de hidrocarbonetos que possam estar dissolvidos na solução de amina. O solvente rico é então pré-aquecido antes de entrar na coluna regeneradora, também chamada de *stripper*, e o calor necessário para essa operação é fornecido pela solução de amina regenerada que sai pelo fundo da *stripper*, pobre em gases ácidos. Sendo assim, o trocador de calor amina pobre / amina rica serve como um dispositivo de integração energética, reduzindo o consumo total de calor do processo. Na *stripper*, as ligações químicas entre a amina e os gases ácidos são rompidas a altas temperaturas, aproximadamente 120°C, e baixa pressão, em torno de 1 a 2 bar, não devendo a temperatura do refervedor ultrapassar a temperatura de degradação da amina. Os gases ácidos saem pelo topo da coluna regeneradora enquanto a solução de amina pobre é liberada pelo fundo e recirculada, sendo reintroduzida no topo da absorvedora, como mostra a Figura 13 (MOKHATAB, POE e SPEIGHT, 2006; SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

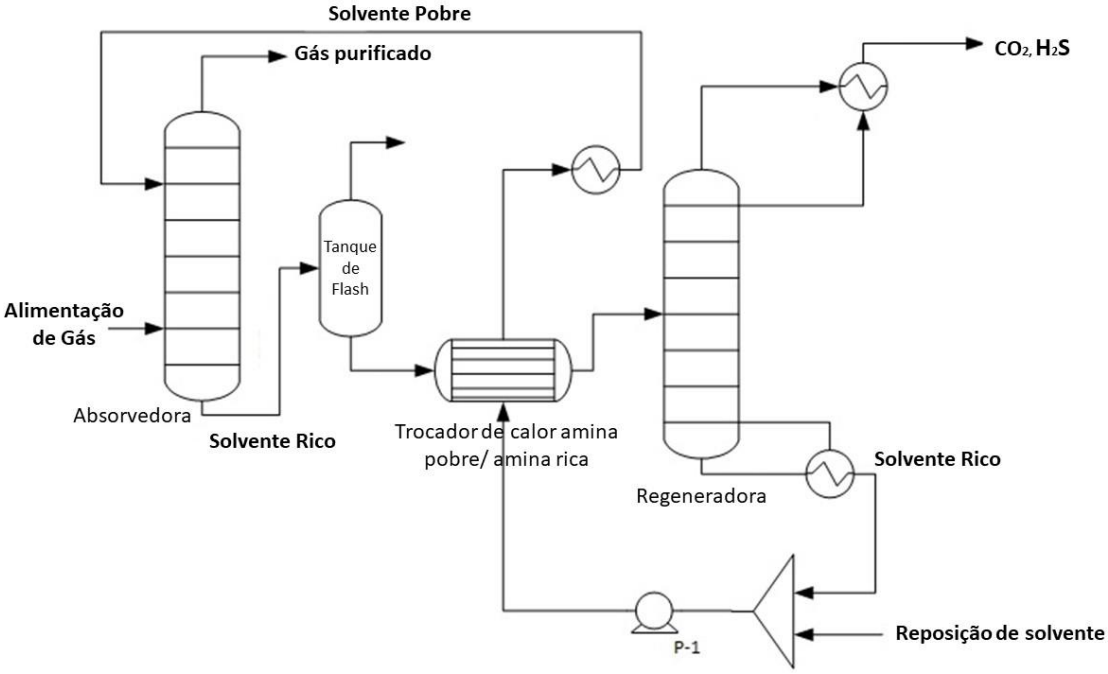


**Figura 13: Fluxograma de uma unidade típica de absorção química.**
**Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).**

A absorção com aminas é a tecnologia mais madura empregada para captura de $CO_2$. Por serem solvente químicos, as aminas proporcionam maior seletividade e menor perda de hidrocarbonetos, apresentando um *loading* de 1 mol de $CO_2$ por mol de solvente, no caso de aminas terciárias, e razão de solvente entre 10 e 15 kg solvente/kg$CO_2$. Entretanto, por formarem ligações químicas com o $CO_2$, elas demandam mais energia para regeneração (2000

a 4500 kJ/ kg $CO_2$) (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017) do que os solventes físicos. Além da alta demanda de energia térmica, as aminas também sofrem degradação térmica, o que causa perda de solvente, provoca corrosão dos equipamentos e gera compostos voláteis tóxicos que podem prejudicar a saúde humana e o meio ambiente (GOFF e ROCHELLE, 2004; DAVIS e ROCHELLE, 2009).

Destaca-se o aspecto negativo de perda de solvente, principalmente em decorrência de sua volatilidade. Avaliando captura de $CO_2$ de gases exaustos, o IEA (2004) reporta que ~1,6kg de MEA por tonelada de $CO_2$ capturado é perdido por emissões atmosféricas. Cita-se o caso da MEA, cuja perda na regeneradora é de 80−540 g/t $CO_2$ capturado (o limite inferior corresponde à temperatura de operação de 110ºC e o superior à de 130ºC). Essa perda responde por custos de *make-up* de solvente entre \$0.19-\$1.31/t $CO_2$ removido, assumindo um custo de \$2425/t de MEA (GOFF e ROCHELLE, 2004; DAVIS e ROCHELLE, 2009). Para o processo Econamine FG Plus, o custo de reposição de solvente é de \$2.30/t $CO_2$.

### 2.3.2 Absorção Física

Na absorção física, o gás ácido é mais solúvel no solvente líquido do que nos outros componentes da fase gás, mas não forma ligações químicas com o mesmo. A solubilidade do $CO_2$ no solvente é determinada pela temperatura e pela pressão parcial de $CO_2$ do gás alimentado. De acordo com a Lei de Henry, quanto menor a temperatura e maior a pressão parcial do gás ácido na fase gás, maior será a captura na fase líquida. Por isso, a absorção física é mais adequada para gases com alta pressão parcial de $CO_2$ e baixas temperaturas. (OLAJIRE et al., 2010; SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

O principal parâmetro na escolha do solvente para absorção física é a solubilidade das impurezas no solvente. Apesar de muitos solventes orgânicos serem potencialmente aplicáveis à absorção física de $CO_2$, alguns critérios devem ser atendidos para que sua aplicação seja economicamente viável. Os solventes devem apresentar, além de um alto *loading* de equilíbrio, baixa viscosidade, baixa ou moderada higroscopicidade, não devem ser corrosivos e não devem reagir com os demais componentes da corrente gasosa. Também devem possuir baixa pressão de vapor na temperatura ambiente e devem ser comercializados a custos razoáveis (KOHL e NIELSEN, 1997).

Como na absorção química, o solvente é regenerado sob elevação da temperatura e/ou redução da pressão. Porém, em função da fraca interação entre o gás ácido e o solvente, a energia necessária para regeneração do mesmo é menor. A regeneração do solvente nas plantas de absorção física pode ser alcançada, portanto, pela redução de pressão em vasos de *flash* em série (Figura 14) ou por *stripping* em coluna de destilação (RUFFORD et al., 2012).

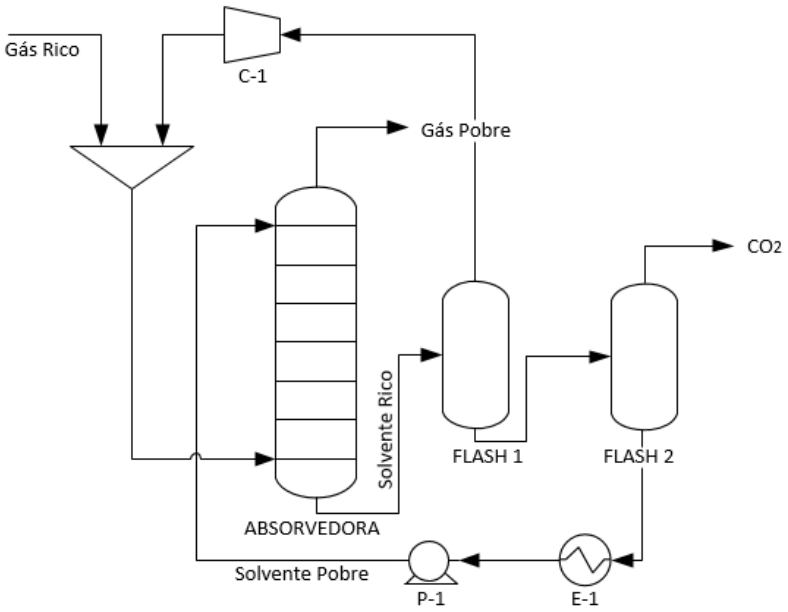


**Figura 14: Fluxograma de uma unidade típica de absorção física.**
**Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).**

Os solventes mais empregados industrialmente no processamento de gás natural são o Selexol, uma mistura de éteres dimetílicos de polietileno glicol, e o carbonato de propileno, cujo processo é chamado de Processo com Solvente Flúor. Destacam-se também o metanol, empregado no processo Rectisol que foi primeiro processo baseado em absorção física aplicado industrialmente, e o N-metil-2-pirolidona, empregado no processo Purisol (BURR et al., 2008; OLAJIRE et al., 2010).

Os solventes físicos usados para captura de $CO_2$ apresentam menor seletividade em função da fraca interação entre o $CO_2$ e o solvente quando comparados à absorção química. Entretanto, podem apresentar um *loading* maior do que 1 mol $CO_2$/mol solvente com baixa razão de solvente (1 e 5 kg solvente/ kg $CO_2$) e baixa demanda de energia térmica para regeneração (0 a 500 kJ/ kg $CO_2$) (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

### 2.3.3 Permeação por membrana

O processo de permeação por membranas consiste na separação dos componentes de uma mistura de acordo com a diferença de permeabilidade das espécies através de uma membrana. Essencialmente, as membranas de separação de gases são como filmes finos que transportam seletivamente os gases. A permeabilidade dos gases na membrana é determinada pelas propriedades da membrana, pela natureza das espécies permeadas e pela interação entre a membrana e os componentes permeados (SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

Em uma planta de captura de $CO_2$ de gás natural por membranas, o $CO_2$ flui através da membrana e corresponde ao permeado enquanto o gás retido corresponde ao retentado (Figura 15). O gás purificado, retentado, deixa a unidade a uma pressão próxima à pressão da alimentação enquanto o gás que atravessa a membrana, permeado, sofre significativa redução de pressão (OLAJIRE et al., 2010).

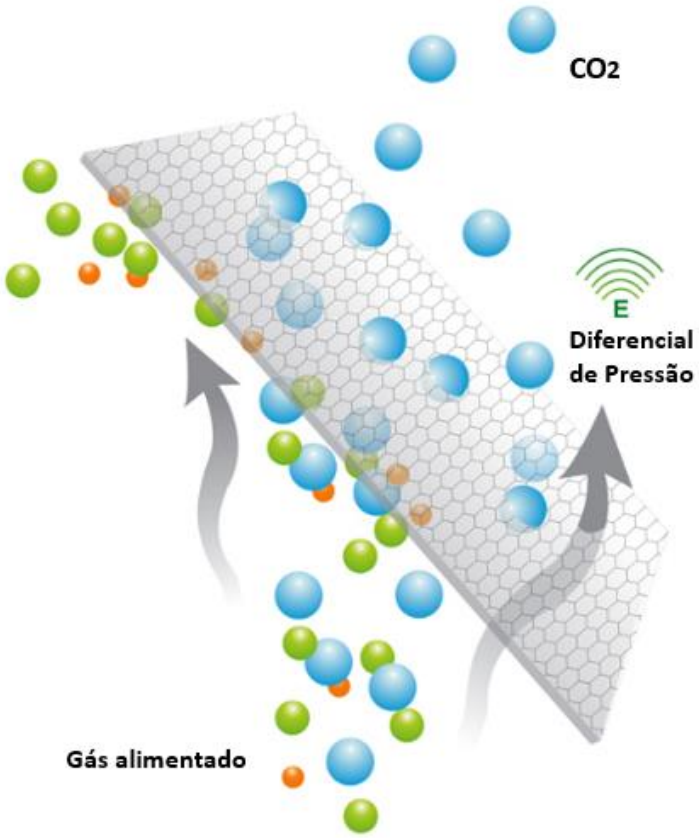


**Figura 15: Esquema do processo de permeação por membrana.**
**Fonte: Adaptado de (CO2CRC, 2017).**

Duas características determinam a performance das membranas: a permeabilidade, que corresponde ao fluxo de um determinado gás que passa através da membrana e a seletividade, que corresponde à preferência da membrana por deixar passar uma determinada espécie em detrimento de outras. Quanto maior for a permeabilidade da membrana, menor a área necessária para separação e menor o seu custo. Quanto maior a seletividade por $CO_2$ em relação a $CH_4$, menor a perda de $CH_4$ e maior o volume de gás recuperado (OLAJIRE et al., 2010; SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

A força motriz desse processo é o gradiente de pressão parcial dos componentes entre os lados da membrana (alimentação e permeado). Dessa forma, o consumo de energia limita-se à compressão do gás de alimentação para promover a força motriz necessária. A capacidade de separação da membrana determinará a necessidade de reciclagem e/ou reprocessamento do permeado ou retentado em múltiplos estágios para atingir os objetivos do processo (RUFFORD et al., 2012).

As membranas são fabricadas em diversos tipos de materiais, sendo as membranas poliméricas as mais usadas para separação de $CO_2$. As configurações mais usadas em membranas aplicadas à separação de gás natural são elementos de fibras ocas (Figura 16) ou folhas planas embaladas como módulos em espiral (Figura 17). Os módulos em fibra oca permitem que uma vasta área de membrana seja embalada em um módulo compacto enquanto os módulos em espiral possibilitam uma maior permeabilidade (BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

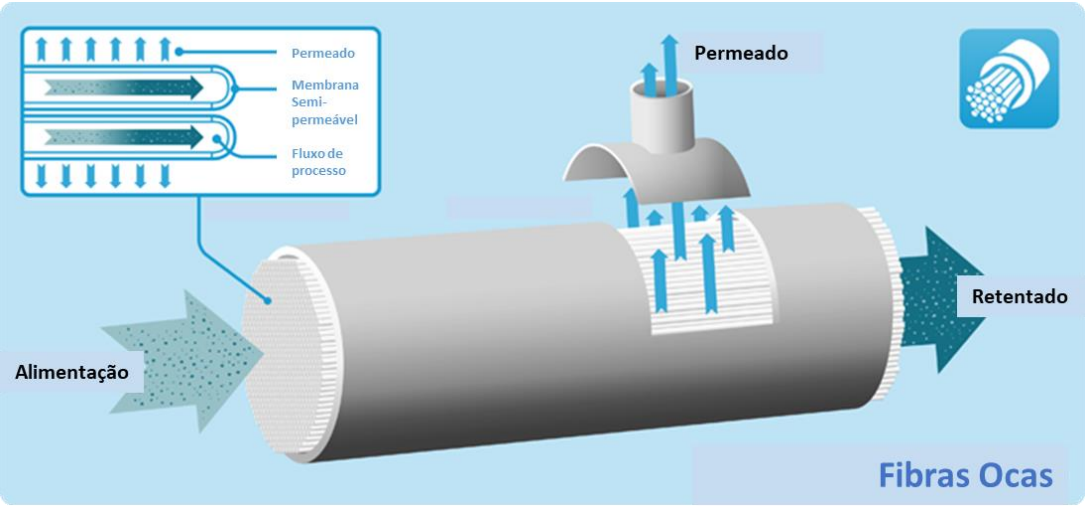


**Figura 16: Membrana produzida em módulos de fibras ocas**
**Fonte: Adaptado de KOCH (2018a).**

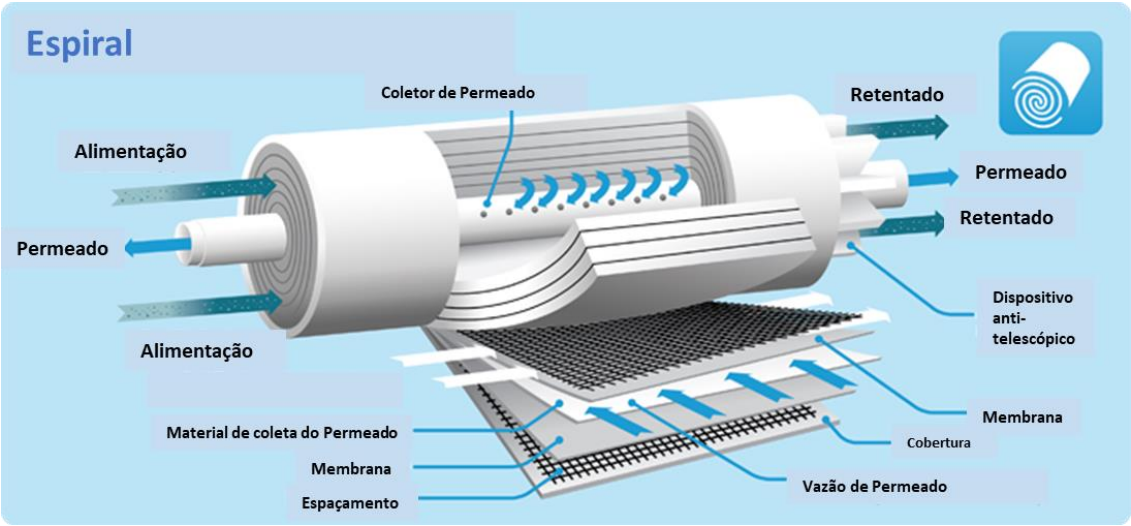


**Figura 17: Membranas produzidas em módulo de espiral**
**Fonte: Adaptado de KOCH (2018a).**

A permeação por membranas apresenta vantagens em relação aos processos de absorção como: menor *footprint* (a Figura 18 mostra a diferença entre o espaço ocupado por uma unidade de absorção por aminas e uma unidade de permeação por membranas), modularidade, ou seja, sua capacidade de produção pode ser alterada significativamente apenas com a adição de módulos e fácil escalonamento, já que um aumento de capacidade é alcançado linearmente com a adição de módulos (GABELMAN E HWANG, 1999).

Entretanto, as membranas são menos seletivas do que os solventes químicos e necessitam de diferencial de pressão como força motriz, o que pode implicar em uma alta demanda energética para compressão do gás e inviabiliza seu uso para remoção de $CO_2$ de gases exaustos. Sendo assim, como a taxa de recirculação de solvente e os equipamentos de uma planta de amina aumentam em proporção à massa de $CO_2$ a ser removido e são relativamente independentes do volume de gás a ser tratado enquanto as membranas tendem a ser mais eficientes no tratamento de correntes gasosas mais concentradas, as membranas são mais adequadas à remoção de $CO_2$ de correntes com média a alta pressão parcial de $CO_2$ enquanto as aminas são mais eficientes no tratamento de correntes com baixa pressão parcial de $CO_2$ (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

**Figura 18: Representação de uma unidade de membranas à esquerda e uma unidade de aminas à direita.**
**Fonte: DORTMUNDT e DOSHI, 1999.**

### 2.3.4 Processos Híbridos

O emprego de processos híbridos tem por objetivo superar as limitações de cada alternativa, balanceando os aspectos negativos de cada tecnologia e unindo suas vantagens. O resultado esperado é uma melhor separação, contribuindo para uma melhoria sustentável dos processos e permitindo a redução de custos de investimento e operacional (SHIMEKIT e MUKHTAR, 2012).

De acordo com Baker e Lokhandwala (2008) o uso de membrana para remoção em massa de $CO_2$ de gás natural combinado com o uso de absorção química como um polimento apresenta maior performance econômica do que as alternativas convencionais empregadas separadamente por reduzir os custos e a demanda energética da planta. Entretanto, essa alternativa limita-se a plantas com grande capacidade, onde as economias com CAPEX são suficientes para superar o aumento de complexidade da planta com dois processos de separação diferentes (ARAÚJO E DE MEDEIROS, 2017; BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

As plantas híbridas também são indicadas para projetos que envolvem o uso de $CO_2$ para recuperação avançada de óleo (EOR), pois nesses projetos a composição e o volume do gás associado alteram significativamente ao longo do tempo de vida útil do projeto. A natureza modular das unidades de membrana promove uma adaptação mais fácil a esse

cenário em relação à planta de amina existente, permitindo que o desempenho da planta seja ajustado para atender às diferentes necessidades de separação. Além disso, o custo de capital do sistema de separação pode ser distribuído de forma mais uniforme ao longo da vida útil do projeto (BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

## 2.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais formados por um cátion orgânico volumoso, como amônio, imidazólio e piridínio, e um ânion orgânico ou inorgânico de tamanho menor, como Cl-, Br- e I- que permanecem líquidos a temperaturas menores do que 100°C. Um vasto número de LIs pode ser sintetizado a partir da combinação entre cátions e ânions, o que permite a síntese de LIs com diferentes propriedades (VEGA et al., 2010). A Figura 19 apresenta os principais cátions e ânions usados na síntese de LIs.

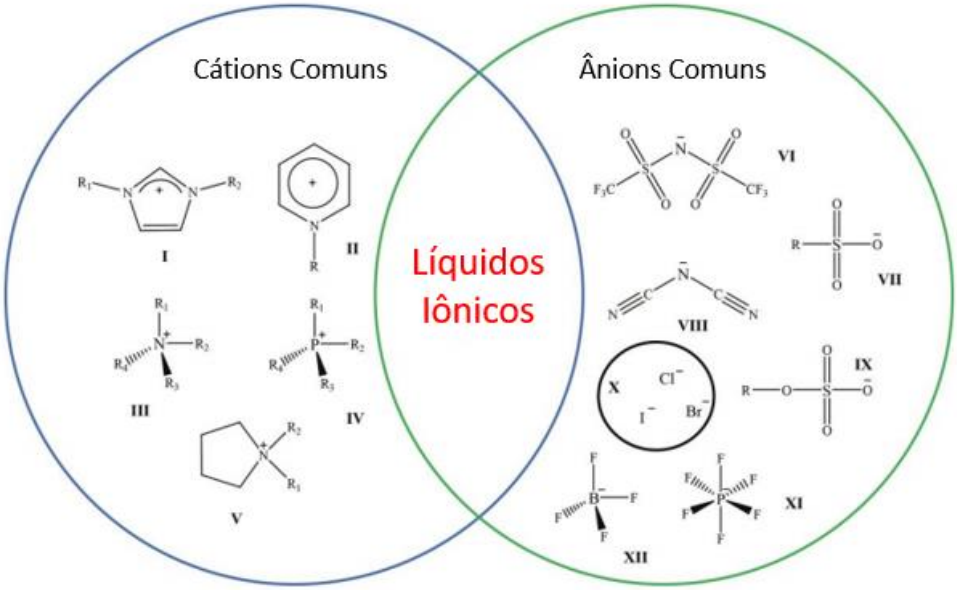


**Figura 19: Principais cátions e ânions presentes nos líquidos iônicos. I:1,3-dialquilimidazólio; II: N-alquilpiridínio; III: tetraalquilamônio; IV: tetraalquilfosfônio; V: N-dialquilpirrolidínio; VI: bis(trifluorometilsulfonil)imida; VII: alquilsulfonato; VIII: dicianamida; IX: alquilsulfatos; X: cloreto, brometo, iodeto; XI: hexafluorfosfato; XII: tetrafluorborato.**
**Fonte: Adaptado de Joshi et al. (2012).**

A combinação entre cátions e ânions permite a síntese de LIs com propriedades adequadas a um determinado processo. Vários LIs foram projetados e sintetizados para aplicações específicas como reações catalíticas, síntese orgânica, separação gás/líquido, bem

como para a construção de nanomateriais e materiais condutores de íons, como mostra a Figura 20 (VEKARIYA, 2017).

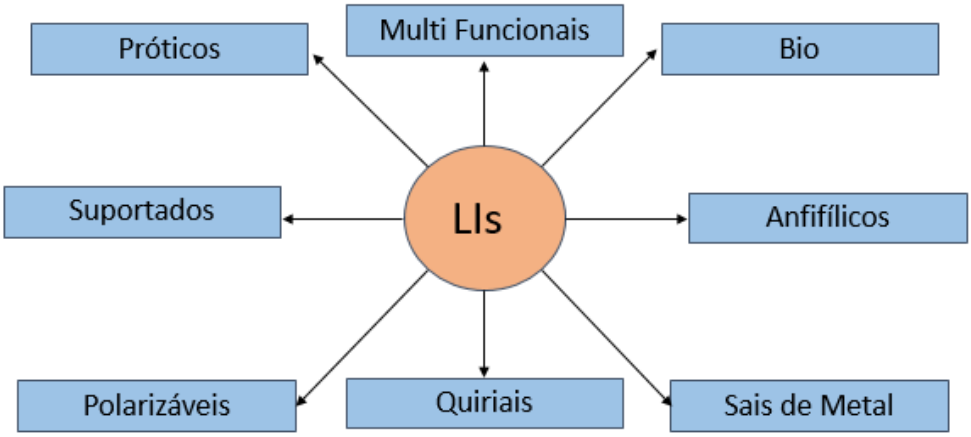


**Figura 20: Categorias de líquidos iônicos (LIs).**
**Fonte: Adaptado de Althuluth (2014).**

Nos últimos quinze anos, os LIs emergiram como potenciais candidatos à captura de $CO_2$ em função de sua baixa volatilidade, alta solubilidade de $CO_2$ e boa seletividade. A baixa volatilidade dos LIs faz com que o $CO_2$ capturado seja facilmente liberado pelo solvente saturado possibilitando um menor consumo de energia e menor impacto ambiental em relação aos solventes a base de aminas (ZENG et al.,2017). Os LIs aplicados à captura de $CO_2$ podem ser classificados em três categorias: LIs convencionais, LIs de tarefa específica e LIs reversíveis (PARK et al., 2015).

Os líquidos iônicos convencionais são caracterizados pela ausência de grupos funcionais que reagem quimicamente com o $CO_2$, logo, a absorção ocorre através da interação física entre o $CO_2$ e os cátions e ânions dos LIs (PARK et al., 2015). Dessa forma, a solubilidade de $CO_2$ no LI é determinada pelo tipo de cátion e ânion que compõe o LI. Para LIs com o mesmo cátion, a solubilidade de $CO_2$ aumenta com o número de grupos flúor presente no ânion. A contribuição do cátion é menos significativa do que a do ânion, entretanto, para LIs com o mesmo ânion, a presença de longas cadeias alquílicas, de flúor e de ésteres no cátion aumentam a solubilidade de $CO_2$ no LI. Além disso, a solubilidade de $CO_2$ aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento de temperatura (AKI et al.; ZENG et al.,2017).

Além da solubilidade de $CO_2$, um outro aspecto importante para a seleção de LIs convencionais é a seletividade por $CO_2$ em relação a $CH_4$ no tratamento do gás natural e a $N_2$ no tratamento de gases de combustão. Foi descoberto que a solubilidade de gases diatômicos em LIs aumenta na seguinte ordem: $H_2<CO<N_2<O_2<CH_4<CO_2$, o que indica uma menor seletividade a $CO_2$ em relação a $CH_4$ do que em relação aos demais gases (ZENG et al., 2017). Liu et al. (2016) pesquisaram a seletividade a $CO_2$ em relação a $CH_4$ em noventa tipos de LIs e concluíram que a seletividade $CO_2$ /$CH_4$ diminui com o aumento do tamanho da cadeia alquílica no cátion para o mesmo tipo de ânion. Os autores também perceberam que a tendência de seletividade $CO_2$ /$CH_4$ é inversa à tendência da solubilidade de $CO_2$ para o mesmo tipo de LI, ou seja, a seletividade $CO_2$ /$CH_4$ diminui com o aumento da solubilidade de $CO_2$, o que torna difícil selecionar um LI com alta solubilidade e alta seletividade $CO_2$ /$CH_4$.

Os LIs de tarefa específica possuem grupos funcionais que reagem quimicamente com o $CO_2$, possibilitando uma captura mais rápida. Normalmente, esses grupos funcionais são aminas introduzidas no cátion ou ânion, mas também podem ser outros grupos como nitrila ou acetado. Como esses LIs absorvem o $CO_2$ quimicamente, a sua regeneração requer condições ligeiramente mais rigorosas do que as dos LIs convencionais, como temperatura mais alta ou tratamento térmico mais longo. Além disso, os LIs funcionalizados com amina possuem uma viscosidade mais elevada, principalmente após a captura do $CO_2$ (PARK et al., 2015). O líquido iônico [Bmim][Ac], por exemplo, é capaz de absorver o $CO_2$ quimicamente. Shiflett et al. (2008) investigaram as interações entre o $CO_2$ e o [Bmim][Ac] a partir de análises espectroscópicas e reportaram a existência de interações intermoleculares fortes além da formação de um complexo reversível.

Finalmente, os LIs reversíveis consistem em aminas sililadas que reagem com o $CO_2$ para formar um líquido iônico. O novo LI formado absorve o $CO_2$ como os LIs convencionais, entretanto o fato dos LIs reversíveis serem não iônicos antes da reação com o $CO_2$ os faz menos viscosos após a reação com o $CO_2$ do que os LIs de tarefa específica (PARK et al., 2015).

Alguns autores propuseram métodos para a seleção de LIs adequados à captura de $CO_2$ baseado na solubilidade de $CO_2$, na seletividade $CO_2$/$CH_4$ e no consumo de energia (MORTAZAVI-MANESH, 2013; RAMDIN et al., 2014; XIE et al., 2016; XIE et al., 2014; ZHANG et al., 2016). Liu et al. (2016) e Nascimento et al. (2017) também consideraram propriedades como toxicidade, viscosidade e densidade, que indicam o desempenho técnico e ambiental

do LI como solvente para a captura de $CO_2$, e concluíram que o líquido iônico [Bmim][$NTf_2$] é o mais indicado.

A modelagem e a simulação de processos de absorção de $CO_2$ com LIs, entretanto, fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias, tem sido pouco explorada na literatura em função da falta de disponibilidade de dados termodinâmicos robustos (LIU et al., 2016). Shiflett et al. (2010) simularam em ambiente Aspen Plus o tratamento de gases exaustos com [Bmim][Ac] e verificaram uma redução da demanda energética de 16%, redução do CAPEX de 11% e redução de *footprint* de 12% em relação a processo com MEA. Basha et al. (2013) usaram o [Hmim] [$Tf_2N$] como solvente físico para a captura de $CO_2$ de gases exaustos obtendo como resultado 95,12% molar de recuperação de $CO_2$. Valencia-Marquez et al. (2015) realizaram uma análise técnica e econômica de uma planta em escala piloto usando o [C10mim][TfO] e concluíram que o processo com LI apresentou uma redução de custo de 26% em relação ao processo com MEA. Xu et al. (2015) avaliaram o desempenho do [Bmim][$NTf_2$] como solvente para remoção de $CO_2$ de biogás de acordo com o consumo de energia e impactos ambientais e concluíram que o LI apresentou 50% de redução da energia consumida em relação ao processo com MEA, sendo a opção mais ambientalmente benigna. Finalmente, Liu et al. (2016) avaliaram duas configurações de processo para remoção de $CO_2$ de gás de xisto usando [Bmim][$NTf_2$], regeneração em dois e em múltiplos estágios. Os resultados indicaram que as alternativas dois estágios e múltiplos estágios reduzem o consumo total de energia em 42,8% e 66,04% respectivamente.

O potencial de aplicação dos LIs para captura de $CO_2$ depende do seu desempenho em relação aos solventes convencionais. Em relação às aminas, os LIs possuem as seguintes vantagens (HUANG et al, 2014; LIU et al., 2016; TORRALBA et al., 2013):

i. Menor demanda de energia térmica para regeneração devido ao mecanismo de absorção física.
ii. Maior eficiência em função de sua baixa pressão de vapor, que lhes permite ser regenerado e reutilizado sem grandes perdas para a fase gás.
iii. Alta estabilidade térmica e química. Tipicamente os LIs degradam a uma temperatura maior que 300°C, o que evita a reação com impurezas e a corrosão dos equipamentos.

iv. Menor impacto ambiental devido à menor toxicidade, baixa volatilidade (que implica em não contribuição para a poluição atmosférica) e menor demanda energética.

v. A natureza ajustável de cátions e ânions que permite sintetizar LIs com propriedades físico-químicas, como viscosidade, densidade, capacidade térmica, temperatura de degradação, tensão superficial, toxicidade e corrosividade adequadas a uma determinada aplicação.

Duas características, porém, desfavorecem os LIs em relação aos solventes convencionais: o elevado preço e a alta viscosidade. Atualmente, os LIs são comercializados em escala laboratorial com preços entre 300 e 4000 $/kg (website Sigma-Aldrich, 2018). Apesar de uma potencial economia de escala reduzir o preço dos LIs, o preço para processos em larga escala, segundo a BASF, reduziria para menos de $40/kg, o que ainda representaria um custo de 10 a 20 vezes maior comparado aos solventes convencionais (RAMDIN et al., 2012). A Tabela 1 apresenta os preços de solventes orgânicos comuns e de alguns LIs.

**Tabela 1: Preços de solventes orgânicos comuns e alguns líquidos iônicos.**

| Solvente | Preço ($/L) |
|---|---|
| Acetona | 23,24 |
| Tolueno anidro | 54,17 |
| Benzeno | 57,71 |
| N,N-dimetilformamida | 106,95 |
| Dimetilsulfóxido | 132,80 |
| Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio | 343,16 |
| Acetato de 1-butil-3-metilimidazólio | 914,08 |

Fonte: Sigma-Aldrich(2015) *apud* Kuzmina e Hallet (2016).

Alguns autores argumentam que os LIs podem ser reutilizados mais de 10 vezes sem perda de propriedades, o que aproximaria o seu custo do custo dos solventes tradicionais (KUZMINA e HALLET, 2016). CHEN et al. (2014) analisaram a viabilidade econômica da síntese de LIs próticos e estimaram o preço dos LIs hidrossulfato de trietilamônia e hidrossulfato de 1-metilimidazol em $1,24/kg e $2,96–5,88/kg, respectivamente. Os preços estimados comparam-se ao de solventes orgânicos como acetona e acetato de etila, que custam entre $1,30–$1,40/kg. Os autores concluíram, portanto, que os LIs não são necessariamente caros,

ao contrário dos LIs normalmente avaliados, que encontram custos entre 5–20 vezes superiores aos de solventes convencionais.

A viscosidade dos líquidos iônicos varia em uma ampla faixa de 10 até maior que $10^5$ cP enquanto solventes orgânicos normalmente apresentam uma faixa de viscosidade entre 0,2 e 10 cP (BRANCO et al., 2011). A viscosidade dos LIs aumenta com o tamanho da cadeia alquílica do cátion enquanto a presença de ramificações na mesma e de flúor no ânion contribuem para a redução da viscosidade. Além disso, o tamanho e a simetria do ânion também influenciam a viscosidade. No caso de LIs com cátion imidazólio, por exemplo, a viscosidade aumenta na seguinte ordem: $NTf_2^- < BF_4^- < PF_6^- < Cl^-$. Os principais impactos da elevada viscosidade do LI são o custo com bombeamento, em função do maior consumo de eletricidade, e a redução das taxas de transferência de massa (BRANCO et al., 2011).

Uma opção para mitigar esses aspectos negativos são as misturas de LI com água ou aminas, que reduzem a viscosidade e diminuem o custo do solvente em relação ao LI puro. Zhang et al. (2012) verificaram que a adição de uma certa quantidade de água no LI puro diminui ligeiramente a capacidade de absorção de $CO_2$, mas a redução da viscosidade da mistura é favorável, pois pode aumentar a difusão de gás no solvente e reduzir as restrições operacionais à aplicação industrial de LIs. Além disso, a secagem de LIs representa uma parcela não desprezível do seu custo de produção, o que faz com que a síntese de LIs com alto teor de umidade reduza o custo do solvente (LEI et al., 2014). Anderson et al. (2015) analisaram o desempenho de misturas de líquidos iônicos carboxilados com água e concluíram que essas soluções são alternativas competitivas a solventes tradicionais como MEA e MDEA.

Os LIs também podem ser usados em misturas com aminas sem adição de água ou com misturas aquosas de etanolaminas, combinando as vantagens dos LIs com as das aminas. Um método alternativo de funcionalizar LIs é a simples mistura desses com solventes com compostos orgânicos e água. Kohno e Ohno (2012) destacam nesta função a água, e a facilidade de se controlar as propriedades da solução. A mistura de LIs com soluções aquosas de etanolaminas permite a redução de preço e de viscosidade, tornando-se mais apropriada a aplicações industriais (SHOJAEIAN e HAGHTALAB, 2013), enquanto a mistura de LIs com aminas atende à meta sugerida por Lail et al. (2014) de reduzir o calor de vaporização.

As aminas também possuem elevadas viscosidades, mas são utilizadas em soluções aquosas, o que reduz a viscosidade de 19 para 2,2 cP no caso de uma solução 30%p de monoetanolamina (MEA). Além disso, a combinação da absorção química das aminas com a absorção física dos LIs proporciona um aumento na capacidade de absorção de $CO_2$ em relação ao LI puro e uma redução da demanda de energia térmica para regeneração em relação às aminas puras (RAMDIN et al., 2012; ZENG et al., 2017). A fim de reduzir as perdas de solvente e a energia necessária para dessorção de $CO_2$, Yang et al. (2014) introduziram o LI [Bmim][BF4] na mistura aquosa de MEA na seguinte proporção mássica: 30% MEA, 40% [Bmim][BF4] e 30% água. Os autores verificaram uma redução de 37,2% no consumo de energia térmica na *stripper* para a mistura de LI e amina em relação à solução aquosa de MEA (30% p/p). Além disso, a perda de MEA foi reduzida de 3,55 kg/t$CO_2$ na solução aquosa de MEA para 1,16 kg/t$CO_2$ na solução aquosa de MEA e LI e a viscosidade da mistura de MEA e LI (3,54 mPa.s a 323K) reduziu drasticamente em relação ao LI puro (31,08 mPa.s a 323K), chegando a um valor próximo ao da solução aquosa de MEA (1,46 mPa.s).

# 3 METODOLOGIA

A fim de analisar o desempenho das tecnologias de absorção física com líquido iônico, absorção química com aminas e permeação por membranas para remoção de $CO_2$ de gás natural em plataformas *offshore*, primeiramente, selecionou-se modelos disponíveis na literatura para simular essas alternativas em ambiente Aspen Plus. Em seguida, aplicou-se os modelos selecionados ao caso do gás natural proveniente do campo de Libra para avaliar o desempenho das alternativas selecionadas em uma condição extrema e incomum em função da alta concentração de $CO_2$ e da alta RGO. Finalmente, analisou-se o desempenho das alternativas avaliadas com base em indicadores técnicos como consumo de energia, emissão de $CO_2$ e perda de hidrocarbonetos no gás injetado e indicadores econômicos como custo de capital (CAPEX – *Capital Expenditure*), custo operacional (OPEX – *Operational Expenditure*) e custo do ciclo de vida (LCC – *Life Cycle Cost*).

## 3.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO COM LÍQUIDO IÔNICO

Liu et al. (2016) simularam o processo de remoção de $CO_2$ de gás de xisto com líquido iônico em ambiente Aspen Plus. Seguindo o procedimento de triagem de LIs, com base em sua solubilidade de $CO_2$, seletividade $CO_2/CH_4$, viscosidade e toxicidade, os autores selecionaram o [Bmin][$NTf_2$] como melhor solvente para absorção de $CO_2$. Os autores avaliaram duas configurações para o processo de absorção com LI: regeneração em dois estágios e em múltiplos estágios.

Em ambas as alternativas, o gás rico em $CO_2$ é alimentado pelo topo da coluna absorvedora em contracorrente com o LI. O gás pobre é liberado pelo topo da coluna enquanto o solvente rico sai pelo fundo e segue para regeneração. Na primeira configuração, LI dois estágios (Figura 21), o LI rico em $CO_2$ passa por um primeiro vaso de expansão para recuperação dos hidrocarbonetos leves e em seguida passa pelo segundo vaso flash onde o $CO_2$ é removido sob redução de pressão e aumento de temperatura. Na segunda configuração, LI múltiplos estágios (Figura 22), a regeneração do LI rico em $CO_2$ ocorre em múltiplos estágios, ou seja, o solvente rico sofre uma redução gradual de pressão através de quatro flashes em série.

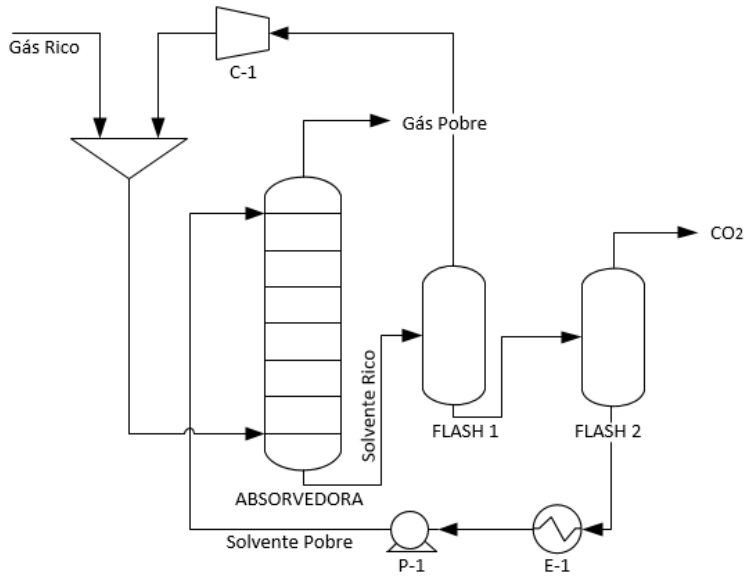


**Figura 21: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por líquido iônico com regeneração em dois estágios.**
**Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).**

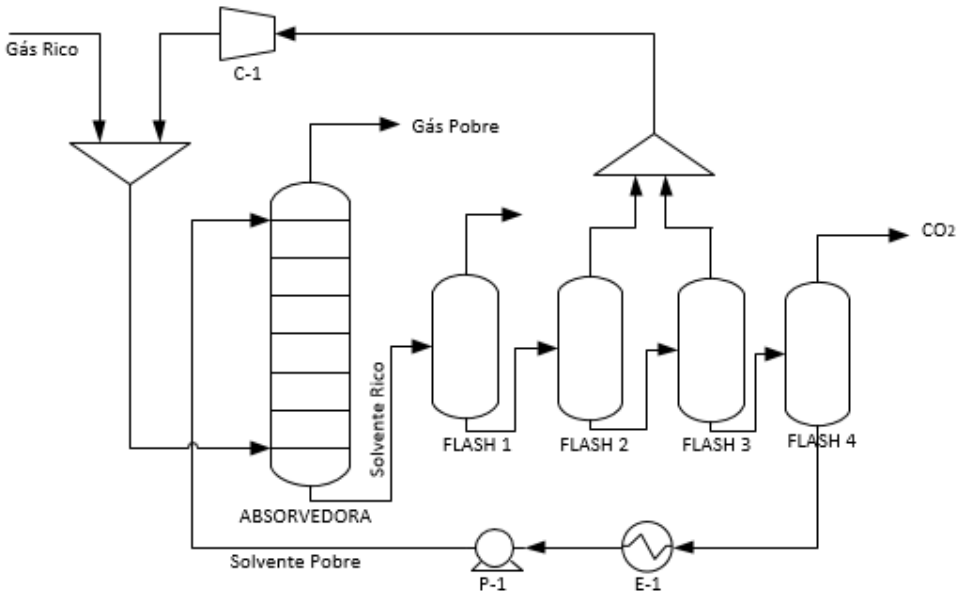


**Figura 22: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por líquido iônico com regeneração em múltiplos estágios.**
**Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).**

Este trabalho baseou-se no modelo proposto por Liu et al. (2016) para simular o processo de absorção de $CO_2$ por líquido iônico em ambiente Aspen Plus adotando as seguintes premissas:

i. Modelo termodinâmico: Equação de estado Redlich-Kwong (RK) e modelo de coeficiente de atividade "*Nonrandom two liquids*" (NRTL);

ii. Propriedades físicas escalares

| Propriedade | Unidade | Valor |
|---|---|---|
| Ponto de Ebulição Normal[a] | K | 739,3 |
| Temperatura Crítica[a] | K | 1081,4 |
| Pressão Crítica[a] | bar | 21,7 |
| Volume Crítico[a] | $cm^3$/mol | 969,9 |
| Fator acêntrico[a] | - | 0,2316 |
| Massa Molar[b] | g/mol | 419,36 |

[a] Ref. LIU et al. (2016), [b] Ref. Solvinic (2018).

iii. Propriedades físicas dependentes da temperatura

| Propriedade | Equação | Limite de Temperatura (K) |
|---|---|---|
| Densidade[a] ($kg/m^3$) | $\rho = 1{,}719 - 0{,}000946\,T$ | 270-370 |
| Viscosidade[a] (Pa.s) | $\ln \mu = -93{,}46 + \frac{7058{,}17}{T} + 11{,}72 \ln T$ | 290-390 |
| Capacidade térmica[a] (J/mol.K) | $Cp = -58{,}96 + 3{,}45\,T - 0{,}00418\,T^2$ | 290-390 |
| Tensão Superficial[a] (mN/m) | $\sigma = 0{,}69(1 - T_r)^{-39{,}057+133{,}346T_r-106{,}38T_r^2-78{,}28T_r^3}$ | 290-390 |
| Condutividade Térmica[a] (W/mK) | $\lambda = -0{,}78 + 0{,}0086\,T - (2{,}69 \times 10^{-5})\,T^2 + 2{,}78 \times 10^{-8}\,T^3$ | 290-390 |
| Capacidade térmica de gás ideal[b] (J/mol.K) | $Cp^{ig} = 185.45 + 1.19162\,T - 0{,}0006221\,T^2 + 7.86 \times 10^{-8}\,T^3$ | 293-358 |

[a] Ref. LIU et al. (2016); [b] Ref. GE et al. (2008).

iv. Constante de Henry dos componentes $CO_2$ e $CH_4$ no líquido iônico [Bmin][$NTf_2$]

| Componente | Constante de Henry (bar)[a] |
|---|---|
| $CO_2$ | $\ln H = -322{,}94 + \frac{3211{,}152}{T} + 63{,}72 \ln T - 0{,}1585T$ |
| $CH_4$ | $\ln H = -267{,}2 + \frac{7683{,}38}{T} + 46{,}87 \ln T - 0{,}0658T$ |

[a] Ref. LIU et al. (2016).

v. Parâmetros do modelo NRTL para o sistema $CO_2/CH_4/[Bmin][NTf_2]$

| Componente i | $CO_2$[a] | $CH_4$[a] | $CO_2$[b] |
|---|---|---|---|
| Componente j | $[Bmin][NTf_2]$ | $[Bmin][NTf_2]$ | $CH_4$ |
| $a_{ij}$ | -38,6038 | -1,829 | -5,57 |
| $b_{ij}$ | 19030,71 | 152,792 | 1000 |
| $a_{ji}$ | -1,39749 | 4,067 | 3,86 |
| $b_{ji}$ | 233,99 | -948,345 | 70.7 |
| $\alpha_{ij}$ | 0,3 | 0,3 | 0,3 |

[a] Ref. LIU et al. (2016); [b] Ref. XIE et al. (2016).

## 3.2 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO COM AMINA

Para simular o processo de absorção de $CO_2$ com amina no ambiente Aspen Plus, utilizou-se uma solução 50% p/p de metildietanolamina (MDEA) como solvente e o pacote KEMDEA para introduzir as propriedades termodinâmicas e os parâmetros binários, como proposto por Liu et al. (2016). Assim como no processo de absorção por LI, no processo de absorção por amina, MDEA (Figura 23), o gás rico é alimentado pelo topo da coluna absorvedora em contracorrente com o solvente, o gás pobre é liberado pelo topo da coluna e o solvente rico sai pelo fundo e segue para regeneração. No processo de absorção com MDEA, entretanto, a regeneração do solvente ocorre em uma coluna *stripper*, onde as ligações químicas entre o $CO_2$ e o solvente são quebradas.

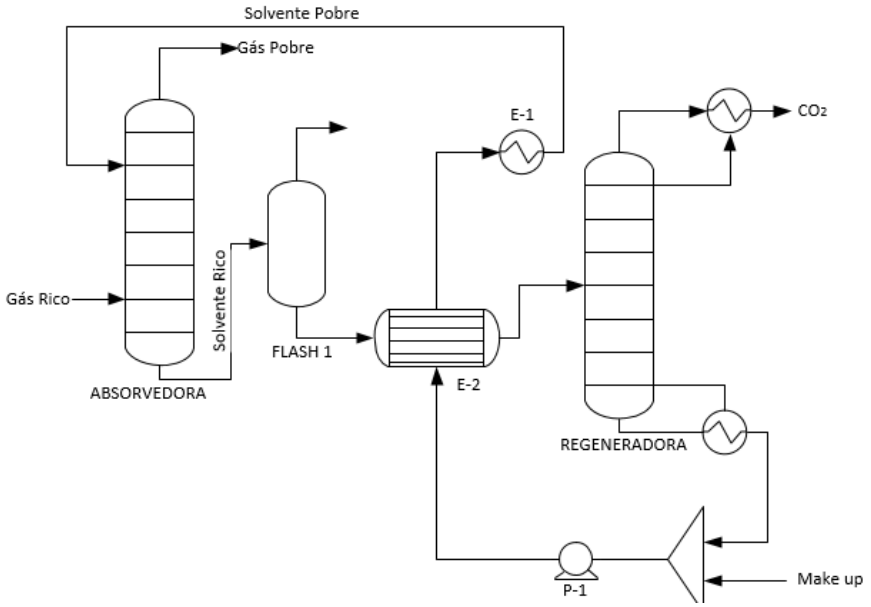


**Figura 23: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por amina.**
**Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).**

## 3.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PERMEAÇÃO POR MEMBRANA

Arinelli et al. (2017) desenvolveram um modelo para simular uma unidade de permeação por membranas para condicionamento de gás natural em ambiente Aspen Hysys. Neste trabalho, considerou-se a unidade de permeação por membranas como um separador que fraciona o gás natural rico em $CO_2$ em duas correntes: permeado e retentado de acordo com as frações molares de separação calculadas a partir dos dados fornecidos por Arinelli et al. (2017), como representado na Figura 24.

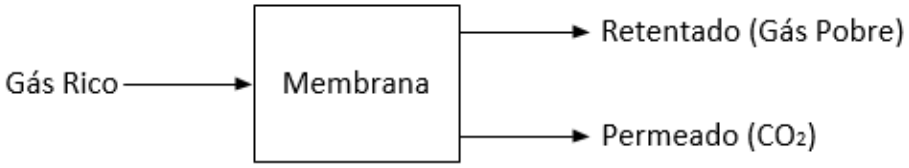


**Figura 24: Fluxograma do processo de absorção de $CO_2$ por permeação por membrana.**

As premissas adotadas para reprodução em ambiente Aspen Plus da unidade de permeação por membranas proposta por Arinelli et al. (2017) foram:

i. Modelo termodinâmico: Equação de Estado Peng-Robinson;
ii. Membrana do tipo espiral, contracorrente e único estágio;
iii. Frações molares de separação do retentado em relação à alimentação

| Componente | Razão Molar |
|---|---|
| $CH_4$ | 0,803362 |
| $C_2H_6$ | 0,992299 |
| $C_3H_8$ | 1 |
| i-$C_4H_{10}$ | 1 |
| $C_4H_{10}$ | 1 |
| i-$C_5H_{12}$ | 1 |
| $C_5H_{12}$ | 1 |
| $C_6H_{14}$ | 1 |
| $C_7H_{16}$ | 1 |
| $C_8H_{18}$ | 1 |
| $CO_2$ | 0,184770 |
| $H_2O$ | 0,184434 |

As frações molares foram calculadas como descrito na Equação 4:

$$FS = \frac{F_r * x_{i,r}}{F_a * x_{i,a}} \tag{4}$$

em que $FS$ é a fração de separação, $F_r$ é a vazão molar do retentado, $F_a$ é a vazão molar da corrente de alimentação, $x_{i,r}$ é a fração molar do componente i no retentado e $x_{i,a}$é a fração molar do componente i na corrente de alimentação.

## 3.4 ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO - CAMPO DE LIBRA

Arinelli et al. (2017) investigaram o uso de um separador supersônico para o condicionamento do gás natural proveniente do campo de Libra, com 44%mol de $CO_2$, em plataformas *offshore* em comparação aos processos de remoção de água via absorção com TEG, remoção de hidrocarbonetos pesados via expansão Joule-Thomson e remoção de $CO_2$ via permeação por membrana. As alternativas foram desenvolvidas para reduzir a concentração de $CO_2$ no GN para 15%mol, o que é suficiente para transporte e para queima.

Neste trabalho, investigou-se primeiramente o processo de absorção com líquido iônico (LI) num cenário de redução da concentração de $CO_2$ no GN até 15%mol em comparação aos processos de absorção com amina (MDEA) e permeação por membrana (PM). Em seguida, investigou-se os processos híbridos de redução da concentração de $CO_2$ no GN até 15%mol via permeação por membrana seguida por redução até 3%mol via absorção por líquido iônico (PM+LI) em comparação à absorção por amina (PM+MDEA), como ilustra a Figura 25.

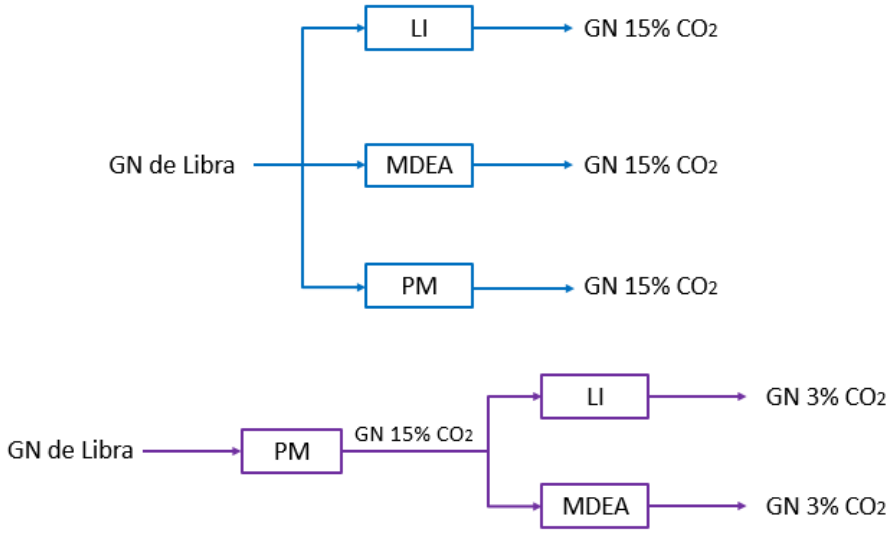


**Figura 25: Alternativas de processo avaliadas. LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana e GN = Gás Natural.**

## 3.5 AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DO ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO – CAMPO DE LIBRA

Com base nos indicadores de performance apresentados na Tabela 2, avaliou-se o desempenho das cinco alternativas de processo para remoção de $CO_2$ do GN proveniente do campo de Libra: (1) LI, (2) MDEA, (3) PM, (4) PM+LI e (5) PM+MDEA.

**Tabela 2: Indicadores de Performance**

| Indicador[a] | Definição[b] | Unidade |
|---|---|---|
| Consumo Total de Energia (CTE) | $CTE = EE + \eta * ET$ | MWe |
| Consumo Total de Energia Específico (CTEesp) | $CTEesp = CTE/t\ CO_2 injetado$ | MWe/t |
| Taxa de Energia (TE) | $TE = CTE * 1000/GN_{exp}$ | KWe/GJ |
| Emissão de $CO_2$ Específica ($ECO_2esp$) | $ECO_2esp = \frac{t\ CO_2 equivalente}{t\ CO_2 injetado}$ | t/t |
| Perda de Hidrocarbonetos no Gás Injetado Específica (PHCesp) | $PHCesp = \frac{GN_{inj}}{GN_{exp}} * 100$ | % |
| Custo do Ciclo de Vida (LCC)[a] | $LCC = \frac{CAPEX_{offshore} + t * OPEX}{t * GN_{exp} * h}$ | $/GJ |

[a] Adaptado de (ARAÚJO et al., 2017).
[b] $EE$ = Energia Elétrica, $ET$ = Energia Térmica, $\eta$ = Fator de conversão de energia térmica em energia elétrica, $t\ CO_2 injetado$ = Tonelada de $CO_2$ Injetado, $t\ CO_2 equivalente$ = Tonelada de $CO_2$ Equivalente, $GN_{exp}$ = Energia gerada a partir da queima do gás natural exportado por hora, calculado a partir do poder calorífico inferior do gás, $GN_{inj}$ = Energia gerada a partir da queima do gás natural injetado por hora, calculado a partir do poder calorífico inferior do gás, $CAPEX$ = Custo de Capital, $OPEX$ = Custo Operacional, $t$ = Tempo de vida útil do projeto, considerado 20 anos, $h$ = Número de horas úteis por ano, considerado 8000 horas.

Para o cálculo do Consumo Total de Energia (CTE) considerou-se um fator multiplicativo de 0,39 para conversão de consumo de energia térmica em consumo equivalente de energia elétrica a fim de permitir comparar os consumos totais de energia das diferentes alternativas de processo na mesma base (KWe) (DIMITRIOU et al., 2015). O mesmo foi assumido para o cálculo do Consumo Total de Energia Específico e da Taxa de Energia.

Para estimar a Emissão de $CO_2$ Específica ($ECO_2esp$), a emissão de $CO_2$ equivalente foi calculada com base no método proposto pelo Instituto de Petróleo Americano (API - *American Petroleum Institute*) de acordo com a composição e utilização do gás natural queimado para produção de energia. A reação de combustão de hidrocarbonetos pode ser representada pela Equação 5, assumindo-se combustão completa (API, 2009).

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) O_2 \rightarrow (x)\ CO_2 + \left(\frac{y}{2}\right) H_2O \tag{5}$$

em que:

$x$ = coeficiente estequiométrico para o carbono;

$y$ = coeficiente estequiométrico para o hidrogênio;

z = coeficiente estequiométrico para o oxigênio.

Para estimar a emissão de $CO_2$ de fontes de combustão estacionárias é necessário determinar o conteúdo de carbono da mistura de combustível que corresponde à média ponderada do conteúdo de carbono dos componentes individuais. O conteúdo de carbono de cada hidrocarboneto por ser determinado pela Equação 6.

$$Wt\%C_{C_j} = \frac{\frac{12\ g\ C}{mol\ C} \times \frac{x\ mol\ C}{mol\ C_j}}{MM_{C_j}(\frac{g}{mol})} \tag{6}$$

onde:

$Wt\%C_{C_j}$ = Conteúdo de carbono do hidrocarboneto individual;

$j$ = Hidrocarboneto $C_xH_yO_z$ da Equação 5;

$12$ = Massa molar do carbono;

$MM_{C_j}$ = Massa molar do hidrocarboneto j.

O conteúdo de carbono da mistura de combustível pode ser estimado pela Equação 7.

$$Wt\%C_{Mistura} = \sum Wt\%_j \times Wt\%C_{C_j} \tag{7}$$

onde:

$Wt\%C_{Mistura}$ = Conteúdo de carbono da mistura de combustível;

$Wt\%_j$ = Fração mássica do hidrocarboneto j na mistura;

$Wt\%C_{C_j}$= Conteúdo de carbono do hidrocarboneto j calculado pela Equação 6.

Finalmente, a emissão de $CO_2$ pode ser calculada pela Equação 8.

$$E_{CO_2} = \dot{m}_{FC} \times Wt\%C_{mistura} \times \frac{44}{12} + \dot{m}_{FC} \times Wt\%_{CO_2} \tag{8}$$

onde:

$E_{CO_2}$ = Emissão de $CO_2$ (kg/h);

$\dot{m}_{FC}$ = Vazão mássica de combustível consumido (kg/h);

$Wt\%C_{mistura}$ = Conteúdo de carbono da mistura de combustível calculado pela Equação 6;

44/12 = Conversão estequiométrica de C a $CO_2$;

$Wt\%_{CO_2}$ = Fração mássica de CO2 na mistura de combustível.

Para o cálculo da vazão mássica de combustível utilizado, considerou-se apenas o consumo de energia elétrica visto que a energia térmica necessária para regeneração do solvente – tanto químico quanto físico – pode ser recuperada dos gases exaustos das turbinas a gas a partir de *Waste Heat Recovery Units* – WHRU – que produzem vapor d'água a 190°C, não representando, portanto, custos adicionais aos processos de separação de $CO_2$ (ARAÚJO et al., 2017). Admitiu-se também que a demanda de energia elétrica é suprida pela queima do próprio gás natural tratado, com uma *heat rate* de 9705 KJ/Kwe (GE Aviation, 2017). A vazão mássica de gás natural consumido é calculada, portanto, com base no poder calorífico inferior do gás tratado, como mostra a Equação 9.

$$\dot{m}_{FC} = \frac{KWe \times HR}{PCI} \tag{9}$$

onde:

$\dot{m}_{FC}$ = Vazão mássica de combustível consumido (kg/h);

$KWe$ = Energia Elétrica total consumida (KWh);

$HR$ = *Heat Rate* (KJ/KWh);

$PCI$ = Poder calorífico inferior (kJ/kg).

A Perda de Hidrocarbonetos no Gás Injetado Específica (PHCesp) é calculada a partir da razão entre a energia gerada a partir da queima do gás natural exportado (corrente Gás Purificado) e do gás natural injetado (corrente EOR), com base no poder calorífico inferior do gás.

O Custo do Ciclo de Vida (LCC) é calculado a partir do dimensionamento dos equipamentos envolvidos em cada alternativa de processo de acordo com critérios heurísticos

estabelecidos por Turton et al. (2009), apresentados no Apêndice A. O custo de capital (CAPEX) para plantas *onshore* foi estimado de acordo com o método proposto por Turton et al. (2009). Como o custo das instalações nas FPSO's chega a ser 100% mais caro em ambiente *offshore*, o $CAPEX_{offshore}$ é considerado o dobro do $CAPEX_{onshore}$ (ARAÚJO et al., 2017). Além disso, Turton et al. (2009) consideram uma planta nos Estados Unidos, logo, um fator de internação de 1,4 é utilizado para a nacionalização, como mostra a Equação 10 (WIESBERG, 2016).

$$CAPEX_{offshore} = 2 * 1.4 * CAPEX_{onshore} \tag{10}$$

O custo operacional (OPEX) foi calculado a partir da Equação 11, como proposto por Turton et al. (2009), levando-se em conta os custos com manutenção ($F_1 * CAPEX_{onshore}$), os custos com mão de obra ($C_{MO}$), os custos com matéria-prima ($C_{MP}$), os custos com utilidades ($C_{UT}$) e os custos com tratamento de água ($C_{TA}$). Considerou-se os custos de manutenção como uma porcentagem do $CAPEX_{onshore}$ visando não contabilizar repetidamente os custos adicionais das plantas *offshore* no Brasil.

$$OPEX = F_1 * CAPEX_{onshore} + F_2 * C_{MO} + F_3 * (C_{MP} + C_{UT} + C_{TA}) \tag{11}$$

De acordo com Turton et al. (2009), $F_1$= 0,18, $F_2$= 2,73 e $F_3$= 1,23. O custo da mão de obra é calculado com base no número e tipo de equipamentos a partir da Equação 12.

$$N_{OP} = 4.5 * (6.29 + 31.7 * P^2 + 0.23 * N_{NP})^{0.5} \tag{12}$$

em que $N_{OP}$ é o número de operadores, *P* é o número das etapas do processo que envolvem o manuseamento de sólidos particulados e $N_{NP}$ é o número de equipamentos que não envolvem sólidos particulados. Logo, o custo da mão de obra é dado pela Equação 13.

$$C_{MO} = N_{OP} * S_H * N_H \tag{13}$$

em que $S_H$ é a média de salário dos operadores por hora e $N_H$ é o número de horas trabalhadas por operador por ano, considerada 2000 h por Turton et al. (2009).

O custo de matéria-prima é considerado nulo nos processos de absorção com líquido iônico uma vez que o custo de inventário inicial de solvente é incluído no CAPEX. Já no

processo de absorção com amina, é necessário repor o solvente perdido por degradação, logo, além do inventário inicial (CAPEX), um fluxo de 0,284 kgMDEA/t$CO_2$ é considerado como matéria-prima, a mesma taxa de degradação fornecida por Grégoire et al. (2013) para MEA. Nos processos de permeação por membrana, considera-se como $C_{MP}$ o custo de reposição das membranas, equivalente a 15 \$/m$^2$ (ARAÚJO et al., 2017).

O custo de utilidades inclui apenas os gastos com água de resfriamento para os trocadores de calor já que a demanda de energia é suprida pela queima do gás tratado. Não foram considerados nessa avaliação os custos com tratamento de água. A Tabela 3 fornece os preços das matérias primas admitidos no Brasil.

**Tabela 3: Preços de matérias-primas admitidos no Brasil.**

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|---|---|---|---|
| Água de Refrigeração (AGR) (30°C para 40°C) | 0.49 | \$/GJ | (TURTON et al., 2009) |
| MDEA (0% $H_2O$) | 1937,27 | \$/t | http://www.molbase.com |
| Líquido Iônico | 20000 | \$/t | (SHIFLETT et al., 2010) |
| Salário mão de obra | 43,91 | \$/h | https://www.bls.gov/iag/tgs/iag211.htm |
| Membrana | 50 | \$/m$^2$ | (ARAÚJO et al., 2017). |

# 4 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO DOS MODELOS DISPONÍVEIS NA LITERATURA

## 4.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO COM LÍQUIDO IÔNICO

Os processos de absorção de $CO_2$ por líquido iônico com regeneração em dois e em múltiplos estágios foram simulados em ambiente Aspen Plus. A fim de validar o modelo proposto por Liu et al. (2016), utilizou-se as seguintes especificações de processo fornecidas pelos autores:

i. Corrente de alimentação

| | |
|---|---|
| Pressão (bar) | 60 |
| Temperatura (°C) | 20 |
| Vazão molar (Kmol/h) | 2000 |
| Composição (%) | |
| $CH_4$ | 80,11 |
| $C_2H_6$ | 6,58 |
| $C_3H_8$ | 1,92 |
| $C_4H_{10}$ | 1,31 |
| $C_5H_{12}$ | 0,3 |
| $CO_2$ | 7,04 |
| $N_2$ | 2,778 |
| $H_2O$ | 4,49e-5 |

ii. Absorvedora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 60 bar |

iii. Vazão de Solvente ([Bmin][$NTf_2$])

| | |
|---|---|
| LI dois estágios | 600080 kg/h |
| LI múltiplos estágios | 400128 kg/h |

iv. Regeneração do Solvente

| | | T | P |
|---|---|---|---|
| LI dois estágios | Flash 1 | 25 | 15 |
| | Flash 2 | 27 | 1 |
| LI múltiplos estágios | Flash 1 | 25 | 55 |
| | Flash 2 | 25 | 40 |
| | Flash 3 | 25 | 30 |
| | Flash 4 | 25 | 0,4 |

A descrição das correntes obtidas a partir da simulação do processo LI dois estágios em comparação aos dados fornecidos por Liu et al. (2016) estão apresentadas na Tabela 4. Na Tabela 5, encontram-se os indicadores de desempenho do processo de absorção com líquido iônico, calculados como em Liu et al. (2016) para comparação entre os resultados fornecidos pelos autores e os encontrados pela simulação do processo LI dois estágios.

**Tabela 4: Especificações das correntes fornecidas por Liu et al. (2016) versus dados obtidos a partir de simulação para o processo LI dois estágios.**

| | Solvente Pobre | | Gás Pobre | | $CO_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Liu et al. | Simulação | Liu et al. | Simulação | Liu et al. | Simulação |
| P (bar) | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 1,00 | 1,00 |
| T (°C) | 22,37 | 21,40 | 23,16 | 23,70 | 27,00 | 27,00 |
| Composição (%) | | | | | | |
| $CH_4$ | 0,07 | 0,09 | 89,03 | 84,63 | 26,62 | 33,55 |
| $C_2H_6$ | 0,00 | 0,00 | 7,51 | 7,22 | 0,00 | 0,00 |
| $C_3H_8$ | 0,00 | 0,00 | 2,19 | 2,11 | 0,00 | 0,00 |
| $C_4H_{10}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,44 | 0,00 | 0,00 |
| $C_5H_{12}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,33 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_2$ | 1,86 | 1,68 | 1,25 | 1,24 | 73,26 | 66,40 |
| $N_2$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,04 | 0,00 | 0,05 |
| $H_2O$ | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,11 | 0,00 |
| [Bmin][$NTf_2$] | 98,07 | 98,23 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

**Tabela 5: Resultados fornecidos por Liu et al. (2016) versus resultados obtidos a partir da simulação do processo LI dois estágios.**

| | Liu et al. | Simulação |
|---|---|---|
| Recuperação de $CO_2$ (%) | 84,34 | 83,90 |
| Recuperação de $CH_4$ (%) | 97,32 | 96,30 |
| Demanda de Energia (KWe) | 1245,70 | 1407,40 |

Verifica-se que os resultados das correntes Solvente Pobre e Gás Pobre estão de acordo com os dados fornecidos por Liu et al. (2016) enquanto os resultados da corrente $CO_2$ indicam que o processo simulado apresentou piores resultados do que o proposto por Liu et al. (2016) no que se refere à seletividade do solvente por $CO_2$ em relação a $CH_4$. Além disso, o processo simulado também apresentou menor recuperação de $CO_2$ e $CH_4$ e maior consumo de energia do que o processo desenvolvido por Liu et al. (2016). Estas diferenças, apesar de não serem significativas devem-se ao fato de que algumas propriedades termodinâmicas não foram fornecidas por Liu et al. (2016) e foram estimadas com base em dados da literatura.

Entretanto, pode-se concluir que o comportamento do processo de absorção de $CO_2$ foi mantido o que permite a validação do modelo proposto por Liu et al. (2016).

Na Tabela 6, encontram-se as especificações das correntes obtidas a partir da simulação do processo LI múltiplos estágios em comparação aos dados fornecidos por Liu et al. (2016). Os resultados de recuperação de $CH_4$ e $CO_2$ e demanda de energia calculados a partir da simulação e fornecidos por Liu et al. para o processo LI múltiplos estágios são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 6: Especificações das correntes fornecidas por Liu et al. (2016) versus dados obtidos a partir de simulação para o processo LI múltiplos estágios.**

| | Solvente Pobre | | Gás Pobre | | $CO_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Liu et al. | Simulação | Liu et al. | Simulação | Liu et al. | Simulação |
| P (bar) | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 0,40 | 0,40 |
| T (°C) | 22,20 | 21,70 | 23,55 | 25,56 | 25,00 | 25,00 |
| Composição (%) | | | | | | |
| $CH_4$ | 0,05 | 0,04 | 84,43 | 83,78 | 38,97 | 43,58 |
| $C_2H_6$ | 0,00 | 0,00 | 7,27 | 7,24 | 0,00 | 0,00 |
| $C_3H_8$ | 0,00 | 0,00 | 2,12 | 2,12 | 0,00 | 0,00 |
| $C_4H_{10}$ | 0,00 | 0,00 | 1,45 | 1,44 | 0,00 | 0,00 |
| $C_5H_{12}$ | 0,00 | 0,00 | 0,33 | 0,33 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_2$ | 0,70 | 0,60 | 1,33 | 2,04 | 61,02 | 56,32 |
| $N_2$ | 0,00 | 0,00 | 3,06 | 3,04 | 0,00 | 0,08 |
| $H_2O$ | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| [Bmin][$NTf_2$] | 99,24 | 99,36 | 0.00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

**Tabela 7: Resultados fornecidos por Liu et al. (2016) versus resultados obtidos a partir da simulação do processo LI múltiplos estágios.**

| | Liu et al. | Simulação |
|---|---|---|
| Recuperação de $CO_2$ (%) | 82,64 | 73,45 |
| Recuperação de $CH_4$ (%) | 95,31 | 95,03 |
| Demanda de Energia (KWe) | 739,18 | 695,22 |

Os resultados da simulação do processo LI múltiplos estágios mostram uma maior concentração de $CH_4$ na corrente rica em $CO_2$ (para EOR), o que indica uma menor seletividade $CO_2/CH_4$ do solvente, e também uma menor recuperação de $CO_2$ e $CH_4$ e menor demanda de energia em relação aos dados fornecidos por Liu et al. (2016). Além disso, mantendo-se a

vazão de solvente utilizada por Liu et al. (2016), a concentração de $CO_2$ no gás pobre foi maior para a configuração LI múltiplos estágios do que para a configuração LI dois estágios.

Pode-se observar que o processo LI múltiplos estágios proposto por Liu et al. (2016) não realiza o mesmo serviço que a alternativas LI dois estágios (produzindo $CO_2$ a 1 bar), logo, para efeito de comparação entre as duas configurações de remoção de $CO_2$ com LI, o processo LI múltiplos estágios também foi simulado considerando-se a produção de $CO_2$ a 1 bar e 25°C, usando como especificação a concentração de $CO_2$ no gás pobre obtida no processo LI dois estágios. A descrição das correntes de ambos os processos e os resultados de recuperação de $CO_2$, recuperação de $CH_4$ e demanda energética estão disponíveis nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

**Tabela 8: Comparação entre os processos LI dois estágios e LI múltiplos estágios produzindo $CO_2$ a 1 bar.**

| | Solvente Pobre | | Gás Pobre | | $CO_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dois estágios | Múltiplos Estágios | Dois estágios | Múltiplos Estágios | Dois estágios | Múltiplos Estágios |
| P (bar) | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 1,00 | 1,00 |
| T (°C) | 21,40 | 20,01 | 23,70 | 22,50 | 27,00 | 25,00 |
| Composição (%) | | | | | | |
| $CH_4$ | 0,09 | 0,12 | 84,63 | 84,29 | 33,55 | 46,21 |
| $C_2H_6$ | 0,00 | 0,00 | 7,22 | 7,39 | 0,00 | 0,00 |
| $C_3H_8$ | 0,00 | 0,00 | 2,11 | 2,16 | 0,00 | 0,00 |
| $C_4H_{10}$ | 0,00 | 0,00 | 1,44 | 1,47 | 0,00 | 0,00 |
| $C_5H_{12}$ | 0,00 | 0,00 | 0,33 | 0,34 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_2$ | 1,68 | 1,42 | 1,24 | 1,25 | 66,40 | 53,69 |
| $N_2$ | 0,00 | 0,00 | 3,04 | 3,11 | 0,05 | 0,10 |
| $H_2O$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| [Bmin][$NTf_2$] | 98,20 | 98,46 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

**Tabela 9: Comparação entre os desempenhos dos processos LI dois estágios e LI múltiplos estágios produzindo $CO_2$ a 1 bar.**

| | Dois estágios | Múltiplos Estágios |
|---|---|---|
| Recuperação de $CO_2$ (%) | 83,90 | 84,13 |
| Recuperação de $CH_4$ (%) | 96,30 | 93,67 |
| Demanda de Energia (KWe) | 1407,40 | 885,50 |

Observa-se que, embora o processo LI múltiplos estágios demande menos energia que o processo LI dois estágios, o mesmo apresenta uma menor recuperação de $CH_4$ (93,67% contra 96,3%). Como a análise econômica considera o potencial de queima do Gás Pobre para produção de energia e a energia térmica necessária para a regeneração do solvente encontra-se disponível nas plataformas *offshore*, selecionou-se a alternativa LI dois estágios para avaliação do estudo de caso.

## 4.2 PROCESSO DE ABSORÇÃO COM AMINA

As especificações de processo adotadas para validação do modelo proposto por Liu et al. (2016) para simulação do processo de absorção de $CO_2$ com amina foram:

i. Corrente de alimentação:

| | |
|---|---|
| Pressão (bar) | 60 |
| Temperatura (°C) | 40 |
| Vazão molar (Kmol/h) | 2000 |
| Composição (%) | |
| $CH_4$ | 80,11 |
| $C_2H_6$ | 6,58 |
| $C_3H_8$ | 1,92 |
| $C_4H_{10}$ | 1,31 |
| $C_5H_{12}$ | 0,30 |
| $CO_2$ | 7,00 |
| $N_2$ | 2,778 |
| $H_2O$ | 4,50e-5 |

ii. Absorvedora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 7 |
| Pressão | 60 bar |

iii. Vazão de Solvente (MDEA 50%p): 50000 kg/h

iv. Separação de Hidrocarbonetos

| | T | P |
|---|---|---|
| Flash 1 | 55 | 5,7 |

v. Regeneradora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 1 bar |

| | |
|---|---|
| Razão de Refluxo | 1,3 |
| Vazão do Destilado | 6000 kg/h |

Vale notar que no processo MDEA a corrente de alimentação encontra-se a 40°C enquanto nos processos LI dois estágios e LI múltiplos estágios a temperatura da corrente de alimentação é 20°C. Para efeito de comparação com os dados fornecidos por Liu et al., este trabalho também considerou a temperatura do gás de alimentação do processo MDEA 40°C. As Tabela 10 e 11 mostram os resultados da simulação do processo MDEA em comparação aos dados fornecidos por Liu et al. (2016).

**Tabela 10: Especificações das correntes fornecidas por Liu et al. (2016) versus dados obtidos a partir de simulação para o processo MDEA.**

| | Solvente Pobre | | Gás Pobre | | $CO_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Liu et al. | Simulação | Liu et al. | Simulação | Liu et al. | Simulação |
| P (bar) | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 60,00 | 1,00 | 1,00 |
| T (°C) | 40,00 | 40,00 | 61,54 | 78,80 | 70,19 | 60,97 |
| Composição (%) | | | | | | |
| $CH_4$ | 0,00 | 0,00 | 84,58 | 84,51 | 0,05 | 0,04 |
| $C_2H_6$ | 0,00 | 0,00 | 6,94 | 6,94 | 0,00 | 0,00 |
| $C_3H_8$ | 0,00 | 0,00 | 2,03 | 2,03 | 0,00 | 0,00 |
| $C_4H_{10}$ | 0,00 | 0,00 | 1,38 | 1,38 | 0,00 | 0,00 |
| $C_5H_{12}$ | 0,00 | 0,00 | 0,32 | 0,32 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_2$ | 0,00 | 0,00 | 1,34 | 0,91 | 68,16 | 78,49 |
| $N_2$ | 0,00 | 0,00 | 2,93 | 2,93 | 0,00 | 0,00 |
| $H_2O$ | 86,85 | 86,84 | 0,47 | 0,98 | 31,79 | 21,47 |
| MDEA | 13,11 | 13,09 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $H_3O^+$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $OH^-$ | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $HCO_3^-$ | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_3^{-2}$ | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $MDEAH^+$ | 0,02 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

**Tabela 11: Resultados fornecidos por Liu et al. (2016) versus resultados obtidos a partir da simulação do processo MDEA.**

| | Liu et al. | Simulação |
|---|---|---|
| Recuperação de $CO_2$ (%) | 81,45 | 87,57 |
| Recuperação de $CH_4$ (%) | 99,93 | 99,97 |
| Demanda de Energia (KWe) | 2176,60 | 2711,20 |

Verifica-se que as correntes Solvente Pobre e Gás Pobre simuladas neste trabalho apresentam composições bastante semelhantes às fornecidas por Liu et al. (2016) enquanto a corrente $CO_2$ apresenta uma diferença significativa quanto ao teor de água. Os resultados de recuperação de $CO_2$ e de $CH_4$ indicam um melhor desempenho do processo simulado em relação ao modelo proposto por Liu et al. (2016) enquanto a demanda energética do processo simulado é cerca de 25% maior do que a do processo proposto por Liu et al. (2016). Estas divergências ocorrem porque os autores não explicitaram todas as especificações do processo, entretanto, o modelo pode ser considerado válido para avaliações futuras.

## 4.3 PROCESSO PERMEAÇÃO POR MEMBRANA

As especificações adotadas para reprodução em ambiente Aspen Plus da unidade de permeação por membranas proposta por Arinelli et al. (2017) foram:

i. Corrente de alimentação:

| | |
|---|---|
| Pressão (bar) | 42 |
| Temperatura (°C) | 50 |
| Vazão molar ($MMsm^3/d$) | 5,09 |
| Composição (%) | |
| $CH_4$ | 50,17 |
| $C_2H_6$ | 3,00 |
| $C_3H_8$ | 1,97 |
| i-$C_4H_{10}$ | 0,29 |
| $C_4H_{10}$ | 0,19 |
| i- $C_5H_{12}$ | 0,18 |
| $C_5H_{12}$ | 0,09 |
| $C_6H_{14}$ | 0,07 |
| $C_7H_{16}$ | 0,02 |
| $C_8H_{18}$ | 0,01 |
| $CO_2$ | 44,02 |
| $H_2O$ (ppm) | 29,90 |

ii. Permeado a 4 bar e perda de pressão de 1 bar no retentado;

iii. Diferença de temperatura de 3°C entre retentado e permeado;

A Tabela 12 apresenta os resultados do modelo proposto por Arinelli et al. (2017) para o processo de absorção de $CO_2$ via permeação por membrana em comparação aos resultados obtidos por simulação. Observa-se que os resultados obtidos por simulação reproduzem o

modelo proposto por Arinelli et al. (2017), o que indica que o modelo pode ser utilizado em avaliações futuras

**Tabela 12: Resultados do processo PM de acordo com De Oliveira Arinelli et al. (2017) em comparação com os resultados obtidos por simulação.**

| | Retentado | | Permeado | |
|---|---|---|---|---|
| | De Oliveira et al. | Simulação | De Oliveira et al. | Simulação |
| Pressão (bar) | 41,00 | 41,00 | 4,00 | 4,00 |
| Temperatura (°C) | 38,59 | 38,60 | 35,59 | 35,60 |
| Vazão molar ($MMsm^3/d$) | 2,76 | 2,76 | 2,33 | 2,33 |
| Composição (%) | | | | |
| $CH_4$ | 74,33 | 74,33 | 21,6 | 21,55 |
| $C_2H_6$ | 5,49 | 5,47 | 0,05 | 0,05 |
| $C_3H_8$ | 3,64 | 3,63 | 0,00 | 0,00 |
| i-$C_4H_{10}$ | 0,53 | 0,53 | 0,00 | 0,00 |
| $C_4H_{10}$ | 0,35 | 0,35 | 0,00 | 0,00 |
| i- $C_5H_{12}$ | 0,33 | 0,33 | 0,00 | 0,00 |
| $C_5H_{12}$ | 0,16 | 0,17 | 0,00 | 0,00 |
| $C_6H_{14}$ | 0,12 | 0,13 | 0,00 | 0,00 |
| $C_7H_{16}$ | 0,04 | 0,03 | 0,00 | 0,00 |
| $C_8H_{18}$ | 0,01 | 0,02 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_2$ | 15,00 | 15,00 | 78,35 | 78,39 |
| $H_2O$ (ppm) | 10,17 | 10,17 | 53,14 | 53,27 |

# 5 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO – CAMPO DE LIBRA

As cinco alternativas de processo para remoção de $CO_2$ do GN proveniente do campo de Libra: (1) LI, (2) MDEA, (3) PM, (4) PM+LI e (5) PM+MDEA foram simuladas em ambiente Aspen plus com base nos modelos selecionados na literatura. Utilizou-se as especificações do GN de Libra fornecidas por Arinelli et al. (2017). Entretanto, as alternativas foram avaliadas em relação à etapa de remoção de $CO_2$, desconsiderando as etapas de desidratação e remoção de hidrocarbonetos pesados. Dessa forma, adotou-se como gás de alimentação o gás natural proveniente do campo de Libra após o ajuste de ponto de orvalho de água e de hidrocarbonetos, de acordo com os dados fornecidos por Arinelli et al. (2017). As seguintes premissas foram adotadas:

i. Corrente de alimentação

| | |
|---|---|
| Pressão (bar) | 42 |
| Temperatura (°C) | 50 |
| Vazão molar ($MMsm^3/d$) | 5,09 |
| Composição (%) | |
| $CH_4$ | 50,17 |
| $C_2H_6$ | 3,00 |
| $C_3H_8$ | 1,97 |
| i-$C_4H_{10}$ | 0,29 |
| $C_4H_{10}$ | 0,19 |
| i- $C_5H_{12}$ | 0,18 |
| $C_5H_{12}$ | 0,09 |
| C6H14 | 0,07 |
| C7H16 | 0,02 |
| C8H18 | 0,01 |
| $CO_2$ | 44,02 |
| $H_2O$ (ppm) | 29,90 |

ii. Gás purificado a 150 bar e fluido para EOR a 250 bar;

iii. *Intercoolers*: Gás a 35°C, AGR a 30°C e perda de pressão de 0,5 bar;

iv. Compressores: Máxima razão de compressão de 4.

Para avaliar os processos de absorção de $CO_2$ com LI, selecionou-se a configuração LI dois estágios proposta por Liu et al. (2016) pois a alternativa LI múltiplos estágios produzindo $CO_2$ a 1 bar apresenta uma menor recuperação de $CH_4$. A Figura 26 apresenta o fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via absorção por líquido iônico. Neste processo, o gás rico em $CO_2$ é alimentado pelo topo da coluna absorvedora em contracorrente com o LI. O gás pobre é liberado pelo topo da coluna e comprimido até a pressão adequada para o transporte através de gasodutos. O solvente rico é regenerado ao passar por dois *flashes* em série e o $CO_2$ separado é comprimido até a pressão de injeção adequada à EOR.

As especificações de processo adotadas para essa alternativa foram:

i. Absorvedora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 42 bar |

ii. Vazão de Solvente ([Bmin][$NTf_2$]): Ajustada para gás purificado com 15%mol de $CO_2$ no GN purificado.

iii. Regeneração do Solvente

| | T | P |
|---|---|---|
| Flash 1 | 25 | 15 |
| Flash 2 | 49,3 | 1 |

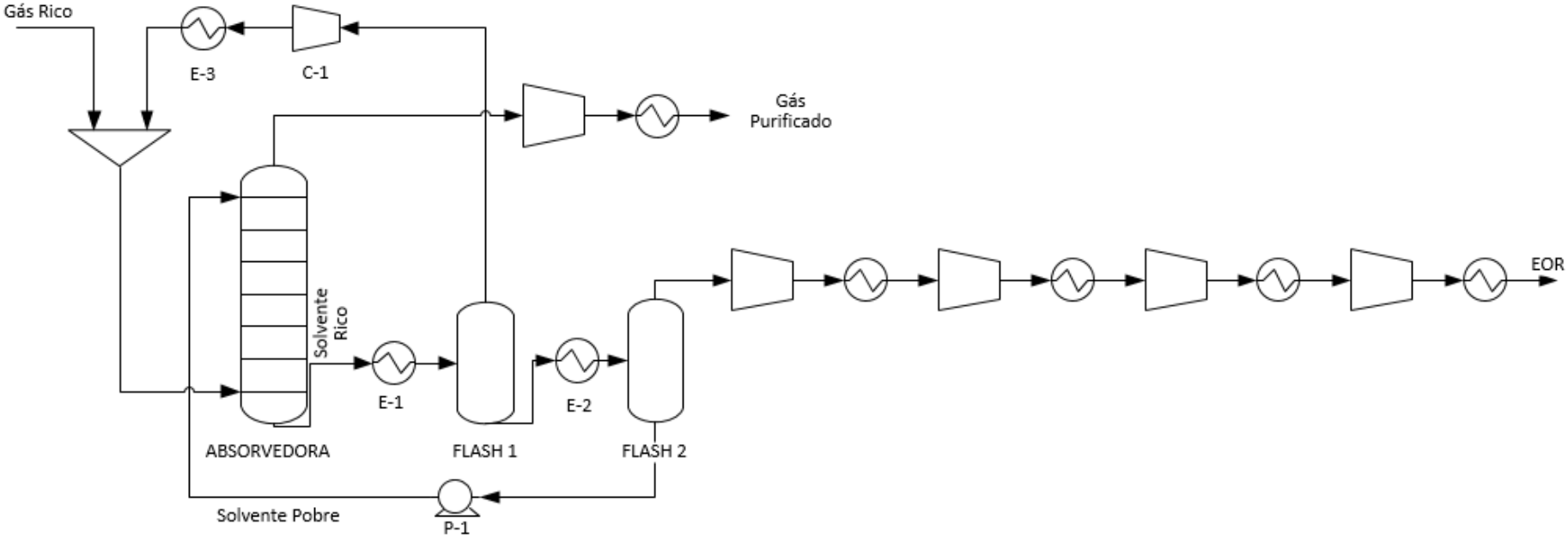


**Figura 26: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via absorção por líquido iônico.**
**Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016).**

A Figura 27 apresenta o fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via absorção por amina (MDEA). Neste processo, o gás natural rico em $CO_2$ é alimentado pelo topo da coluna absorvedora em contracorrente com o solvente. O gás pobre é liberado pelo topo da coluna e comprimido até pressão adequada ao transporte através de gasodutos. O solvente é regenerado em uma coluna *stripper* e o $CO_2$ separado é comprimido até pressão adequada à EOR. Como na absorção química com MDEA a corrente de $CO_2$ capturado apresenta quantidade significativa de vapor d'água, são necessários vasos de *knock-out* para separar a água condensada após compressão e resfriamento.

As especificações de processo adotadas para essa alternativa foram:

i. Absorvedora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 42 bar |

ii. Vazão de Solvente (MDEA 50%p): Ajustada para 15% molar de $CO_2$ no gás purificado

iii. Regeneradora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 1 bar |
| Razão de Refluxo | 1,3 |
| Vazão do Destilado | 160000 kg/h |

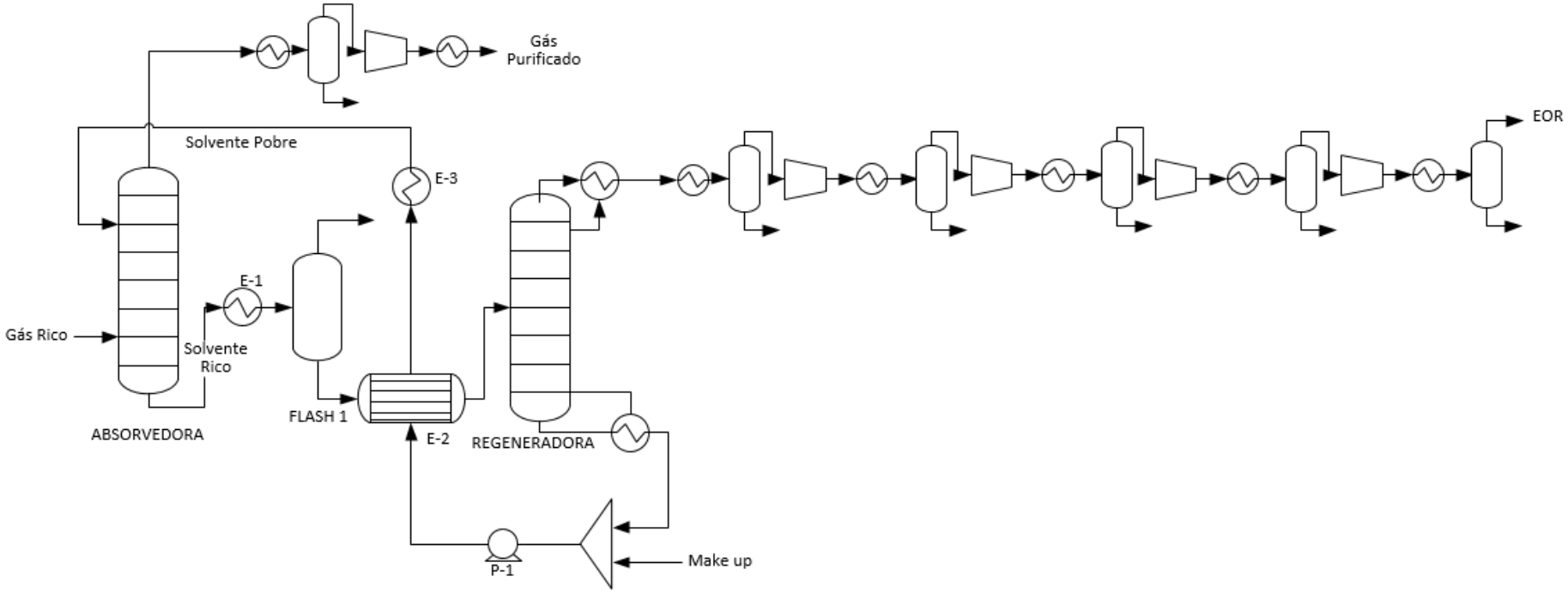


**Figura 27: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via absorção por amina.**
**Fonte: Adaptado de LIU et al. (2016).**

Na Figura 28, apresenta-se o fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via permeação por membrana. Neste processo, o $CO_2$ flui através da membrana e é comprimido para ser destinado à EOR enquanto o gás natural retido é comprimido para ser enviado aos gasodutos. A área da membrana, ajustada por Arinelli et al. (2017) para 15% mol de $CO_2$ no retentado, equivale a 9305 $m^2$.

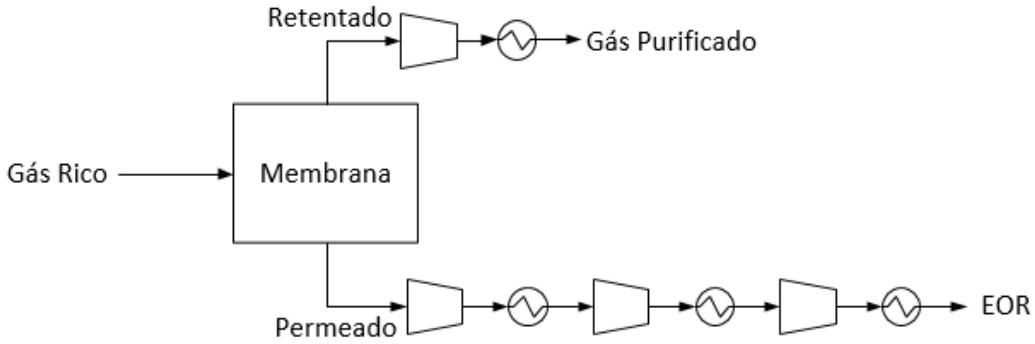


**Figura 28: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 15%mol via permeação por membrana. Fonte: Adaptado de Arinelli et al. (2017).**

No processo descrito na Figura 29, o $CO_2$ é removido via permeação por membrana seguida de absorção física com líquido iônico. O gás retido pela membrana (retentado) é alimentado pelo topo da coluna absorvedora em contracorrente com o LI. O gás tratado é liberado pelo topo da coluna e comprimido até a pressão adequada para o transporte através de gasodutos. O solvente rico é regenerado ao passar por dois *flashes* em série e o $CO_2$ capturado pelo processo de absorção com líquido iônico é misturado à corrente de $CO_2$ que fluiu através da membrana (permeado). A corrente de $CO_2$ oriunda do misturador é então comprimida até a pressão de injeção adequada à EOR. A área da membrana é ajustada para 15% mol de $CO_2$ no retentado enquanto o solvente é ajustado para 3%mol de $CO_2$ no gás purificado. As demais especificações deste processo são:

i. Absorvedora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 41 bar |

ii. Regeneração do Solvente

| | T | P |
|---|---|---|
| Flash 1 | 25 | 15 |
| Flash 2 | 37,9 | 1 |

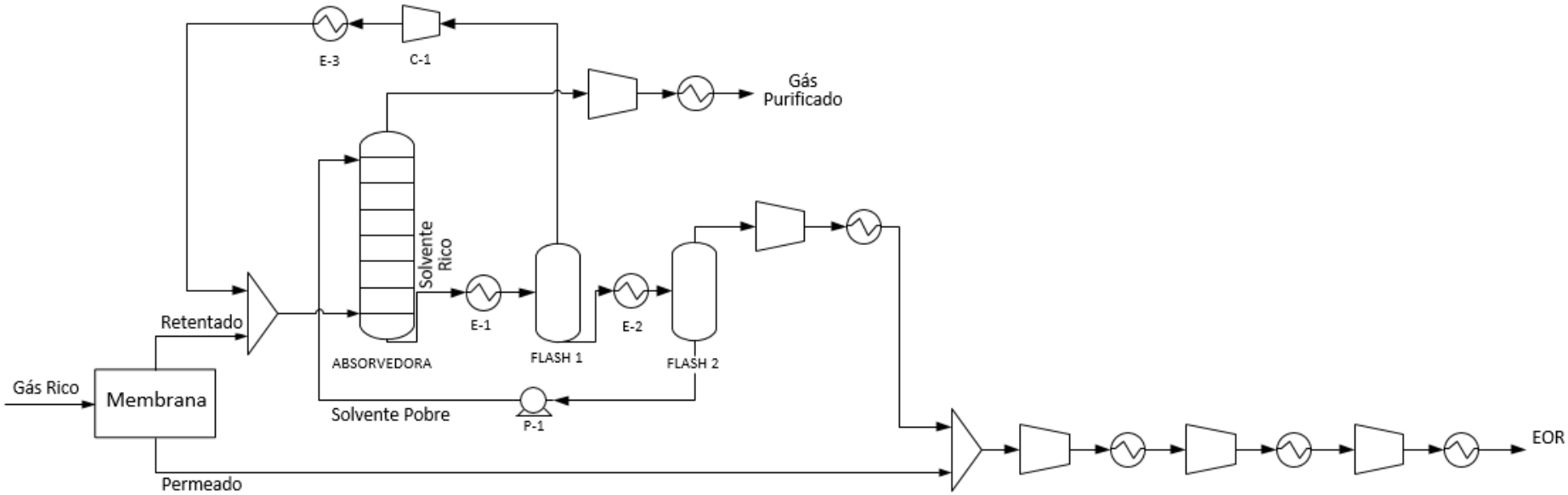


**Figura 29: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 3%mol via permeação por membrana seguida de absorção por líquido iônico. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016) e Arinelli et al. (2017).**

No processo descrito na Figura 30, o $CO_2$ é removido via permeação por membrana seguida de absorção química com amina. O gás retido pela membrana (retentado) é alimentado pelo topo da coluna absorvedora em contracorrente com a amina. O gás tratado é liberado pelo topo da coluna e comprimido até a pressão adequada para o transporte através de gasodutos. O solvente rico é regenerado em uma coluna *stripper* e o $CO_2$ capturado pelo processo de absorção com amina é misturado à corrente de $CO_2$ que fluiu através da membrana (permeado). A corrente de $CO_2$ oriunda do misturador é então comprimida até a pressão de injeção adequada à EOR. Como na absorção química com MDEA a corrente de $CO_2$ capturado apresenta quantidade significativa de vapor d'água, são necessários vasos de *knock-out* para separar a água condensada após compressão e resfriamento. A área da membrana é ajustada para 15% mol de $CO_2$ no retentado enquanto o solvente é ajustado para 3%mol de $CO_2$ no gás purificado. As demais especificações deste processo são:

i. Absorvedora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 41 bar |

ii. Regeneradora

| | |
|---|---|
| Número de Estágios | 10 |
| Pressão | 1 bar |
| Razão de Refluxo | 1,3 |
| Vazão do Destilado | 33000 kg/h |

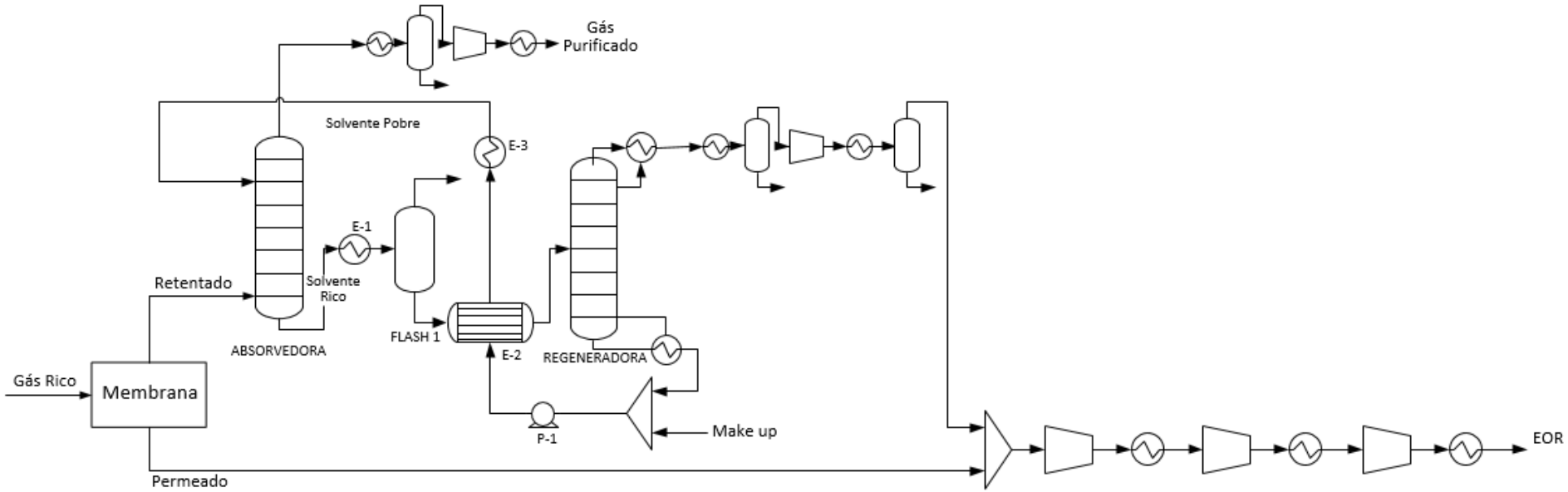


**Figura 30: Fluxograma do processo de captura de $CO_2$ até 3% molar via permeação por membrana seguida de absorção por amina. Fonte: Adaptado de Liu et al. (2016) e Arinelli et al. (2017).**

Os fluxogramas bem como os balanços de massa de cada alternativa de processo estão disponíveis no Apêndice B. A descrição das correntes Gás Purificado e EOR de cada alternativa encontram-se nas Tabelas 13 e 14.

**Tabela 13: Descrição da corrente Gás Purificado dos processos LI, MDEA, PM, PM+LI e PM+MDEA.**

| | Gás Purificado | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | LI | MDEA | PM | PM+LI | PM+MDEA |
| Pressão (bar) | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 | 150,00 |
| Temperatura (°C) | 35,00 | 35,00 | 35,00 | 35,00 | 35,00 |
| Vazão molar ($MMsm^3/d$) | 3,01 | 3,35 | 2,76 | 2,29 | 2,42 |
| Composição (%) | | | | | |
| $CH_4$ | 75,21 | 76,04 | 74,33 | 84,14 | 84,66 |
| $C_2H_6$ | 5,05 | 4,53 | 5,47 | 6,60 | 6,23 |
| $C_3H_8$ | 3,33 | 2,99 | 3,63 | 4,38 | 4,14 |
| i-$C_4H_{10}$ | 0,49 | 0,44 | 0,53 | 0,65 | 0 ,61 |
| $C_4H_{10}$ | 0,32 | 0,29 | 0,35 | 0,42 | 0,40 |
| i- $C_5H_{12}$ | 0,30 | 0,27 | 0,33 | 0,40 | 0,38 |
| $C_5H_{12}$ | 0,15 | 0,14 | 0,17 | 0,20 | 0,19 |
| $C_6H_{14}$ | 0,12 | 0,11 | 0,13 | 0,16 | 0,15 |
| $C_7H_{16}$ | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 |
| $C_8H_{18}$ | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| $CO_2$ | 14,97 | 14,95 | 15,00 | 2,99 | 2,98 |
| $H_2O$ (ppm) | 3,99 | 2093,35 | 10,17 | 0,00 | 2116,70 |
| [Bmin][$NTf_2$] | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| MDEA | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $H_3O^+$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $OH^-$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $HCO_3^-$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_3^{-2}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $MDEAH^+$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

**Tabela 14: Descrição da corrente EOR dos processos LI, MDEA, PM, PM+LI e PM+MDEA.**

| | EOR | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | LI | MDEA | PM | PM+LI | PM+MDEA |
| Pressão (bar) | 250,00 | 250,00 | 250,00 | 250,00 | 250,00 |
| Temperatura (°C) | 35,00 | 35,00 | 35,00 | 35,00 | 35,00 |
| Vazão molar ($MMsm^3/d$) | 2,08 | 1,74 | 2,33 | 2,80 | 2,68 |
| Composição (%) | | | | | |
| $CH_4$ | 13,88 | 0,07 | 21,55 | 22,43 | 18,77 |
| $C_2H_6$ | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 0,04 | 0,04 |
| $C_3H_8$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| i-$C_4H_{10}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $C_4H_{10}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| i- $C_5H_{12}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $C_5H_{12}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $C_6H_{14}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $C_7H_{16}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $C_8H_{18}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_2$ | 86,11 | 99,82 | 78,39 | 77,52 | 80,99 |
| $H_2O$ (ppm) | 67,28 | 1098,60 | 53,27 | 44,30 | 1954,95 |
| [Bmin][$NTf_2$] | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| MDEA | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $H_3O^+$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $OH^-$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $HCO_3^-$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $CO_3^{-2}$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| $MDEAH^+$ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Pode-se perceber que o teor de $CO_2$ no gás natural passou de 44%mol (gás alimentado) para 15%mol (gás purificado) nas alternativas LI, MDEA e PM e para 3%mol nos processos híbridos PM+LI e PM+MDEA. Além disso, o teor de $CH_4$ no Gás Purificado foi equivalente para os processos LI, MDEA e PM (75,2, 76,0 e 74,3%mol respectivamente) e também para os processos híbridos PM+LI e PM+MDEA (84,1 e 85,6%mol, respectivamente). Esse resultado mostra que todas as alternativas cumpriram com o seu papel de remover o $CO_2$ do gás natural.

Os resultados obtidos para a corrente EOR, que corresponde ao $CO_2$ injetado, indicam que a amina é mais seletiva a $CO_2$ em relação a $CH_4$ do que o líquido iônico, que por sua vez é mais seletivo do que as membranas. Isso porque a perda de $CH_4$ na corrente EOR é maior para

o processo de permeação por membrana (21,5%mol) do que para os processos de absorção por líquido iônico (13,9%mol) e por amina (0,1%). Vale notar que nos processos de absorção com amina (MDEA e MP+MDEA) o gás ácido proveniente da regeneradora contém uma quantidade significativa de água que é eliminada durante a etapa de compressão para injeção.

# 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DO ESTUDO DE CASO DO PRÉ-SAL BRASILEIRO – CAMPO DE LIBRA

As Figuras 31 a 36 apresentam os resultados dos indicadores de performance definidos na Tabela 2, calculados para as cinco alternativas de processo avaliadas para remoção de $CO_2$ do GN proveniente do campo de Libra: (1) Absorção física por líquido iônico para 15%mol de $CO_2$ no GN purificado (LI), (2) Absorção química por MDEA para 15%mol de $CO_2$ no GN purificado (MDEA), (3) Permeação por membrana para 15%mol de $CO_2$ no GN purificado (PM), (4) Permeação por membrana seguida de absorção física por líquido iônico para 3%mol de $CO_2$ no GN purificado (PM+LI) e (5) Permeação por membrana seguida de absorção química por MDEA para 3%mol de $CO_2$ no GN purificado (PM+MDEA).

A fim de comparar os impactos causados pelas tecnologias avaliadas em termos de consumo de energia, o cálculo do Consumo Total de Energia e, por consequência, do Consumo Total de Energia Específico e da Taxa de Energia, considera um fator de conversão de consumo de energia térmica em consumo equivalente de energia elétrica de 0,39. O cálculo dos indicadores Emissão de $CO_2$ Específica e Custo do Ciclo de Vida, entretanto, considera que a energia térmica necessária para regeneração do solvente é recuperada dos gases exaustos das turbinas a gás nos equipamentos WHRU e, portanto, não contribui para o custo de utilidade dos processos de separação de $CO_2$, de modo que apenas a demanda de energia elétrica é contabilizada.

O Consumo Total de Energia (CTE, Figura 31) aponta a permeação por membranas como a melhor alternativa para remoção de $CO_2$. Este resultado está atrelado ao fato de que o GN alimentado no processo já está a uma pressão adequada, não sendo necessária a compressão do mesmo antes de fluir pela membrana. Logo, a demanda de energia no processo PM corresponde apenas à energia elétrica necessária para compressão do gás tratado para transporte e do $CO_2$ destinado à EOR.

Em comparação aos processos de absorção com aminas (MDEA e PM+MDEA), os processos de absorção com líquido iônico (LI e PM+LI) apresentam uma redução do CTE de 47, 4% e 19,5% respectivamente. Isso porque o consumo de energia térmica por tonelada de $CO_2$ capturado é de 4,6 GJ/t para os processos de absorção com MDEA e 0,7 GJ/t para os processos de absorção com LI, o que representa um consumo de energia térmica específico 6,6 vezes

maior. Sendo assim, apesar do processo de absorção com LI consumir mais energia elétrica para a operação da bomba P-1 e do compressor C-1, este consumo é compensado pela redução do consumo de energia térmica em relação ao processo de absorção com MDEA. Como o consumo de energia dos processos de absorção, tanto com líquido iônico quanto com MDEA, é proporcional à quantidade de $CO_2$ removido e nos processos híbridos a membrana remove a maior parte do $CO_2$ sem consumo de energia (elétrica ou térmica), também é possível notar que o CTE dos processos híbridos (PM + LI e PM+MDEA) é menor do que o CTE dos processos de absorção (LI e MDEA).

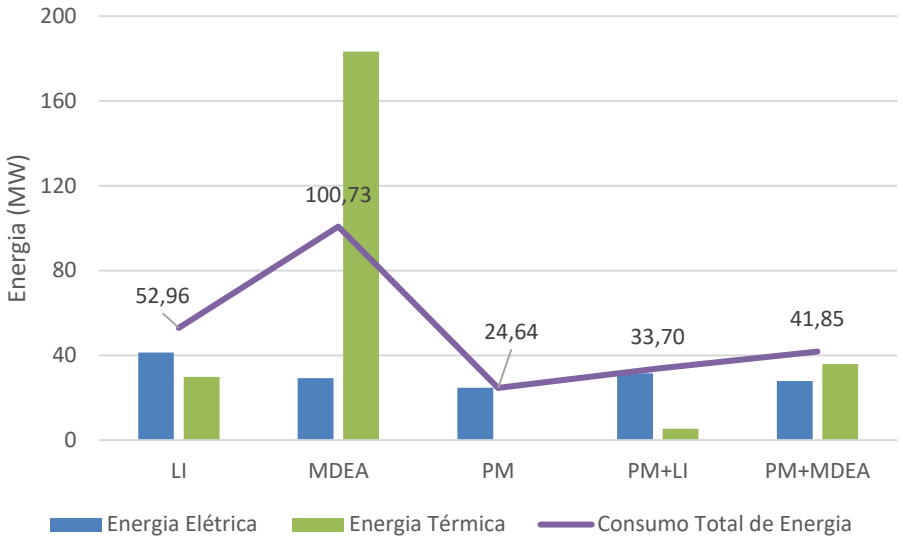


**Figura 31: Resultado do Consumo Total de Energia (Tabela 2). LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana.**

Assim como o CTE, o Consumo Total de Energia Específico (CTEesp, Figura 32) indica a permeação por membrana como alternativa mais atrativa. Isso porque o consumo de energia no processo PM limita-se à energia elétrica necessária para compressão do gás tratado e do $CO_2$ destinado à EOR. Vale notar também que o CTEesp foi menor para os processos de absorção com LI (LI e PM+LI) do que para os processos de absorção com amina (MDEA e PM+MDEA), o que indica uma captura eficiente de $CO_2$ pelo LI com menor consumo de energia. Da mesma forma, os processos híbridos (PM+LI e PM+MDEA) apresentaram menor CTEesp do que os processos de absorção (LI e MDEA), indicando ser mais vantajoso a utilização de membranas para uma remoção em massa de $CO_2$ e de processos de absorção com solvente para remoção de pequenas quantidades de $CO_2$.

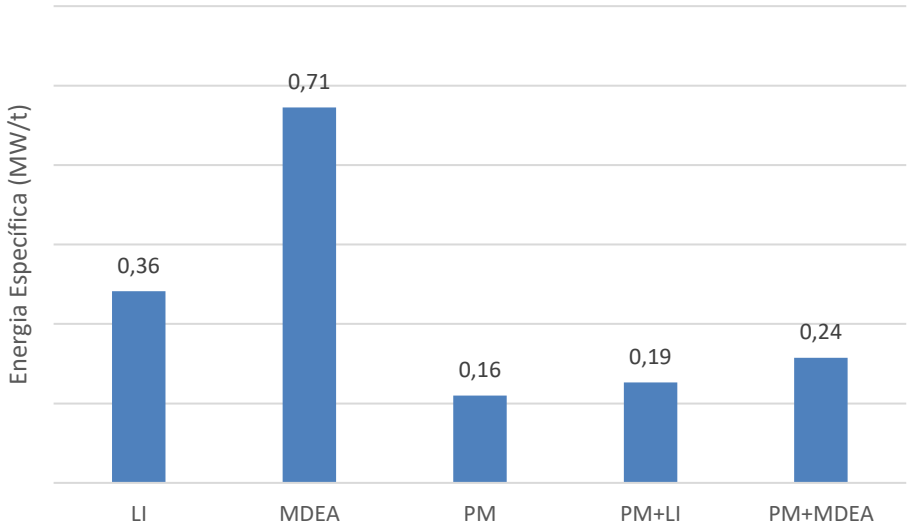


**Figura 32: Resultado do Consumo Total de Energia Específico (Tabela 2). LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana.**

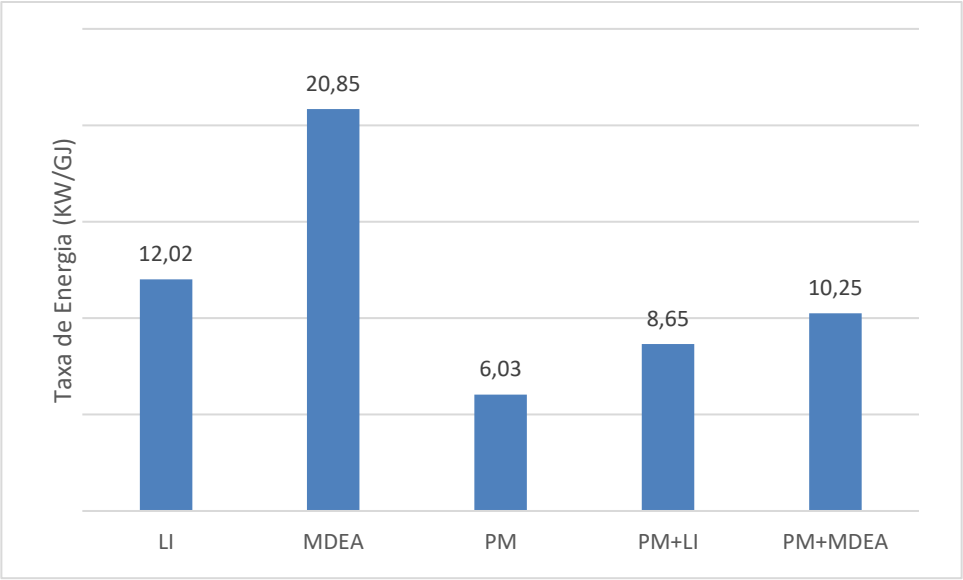


**Figura 33: Resultado da Taxa de Energia (Tabela 2). LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana.**

A Figura 33 apresenta os resultados para a Taxa de Energia (TE). O mesmo comportamento do CTE e do CTEesp é observado para a TE, ou seja, a permeação por membranas é a melhor alternativa, a TE é menor para os processos de absorção com LI (LI e PM+LI) do que para os processos de absorção com amina (MDEA e PM+MDEA) e os processos híbridos (PM+LI e PM+MDEA) são mais vantajosos do que os processos de absorção individuais (LI e MDEA). Entretanto, vale notar que o fato da TE ter sido menor para os processos híbridos indica que, em relação à razão entre o consumo e a produção de energia,

vale a pena remover uma quantidade maior de $CO_2$ (para levar o GN a 3%mol ao invés de 15%mol) via permeação por membrana seguida de absorção com solvente já que o GN tratado possui um poder calorífico maior.

A Figura 34 apresenta os resultados para a Emissão de $CO_2$ Específica ($ECO_2esp$). Pode-se observar que o processo de permeação por membrana seguida de absorção com MDEA (PM+MDEA) emite a menor quantidade de $CO_2$ equivalente por tonelada de $CO_2$ injetado. A alternativa LI apresenta o maior consumo de energia elétrica dentre todas as alternativas (41,3MW) e ainda queima GN com 15% de $CO_2$, o que aumenta a emissão de $CO_2$ equivalente. A alternativa PM+LI apresenta uma demanda de energia elétrica maior do que a alternativa MDEA (31,6 e 29,2 MW, respectivamente), entretanto, a alternativa MDEA queima GN com 15% de $CO_2$ enquanto a alternativa PM+LI queima GN com 3% de $CO_2$. Além disso, a alternativa MDEA injeta uma menor quantidade de $CO_2$ (142 t) do que a alternativa PM+LI (178 t), o que explica a maior $ECO_2esp$. A alternativa PM, apesar de demandar menos energia elétrica do que a alternativa PM+MDEA, queima GN com 15% de $CO_2$ e menor PCI, o que implica em uma maior emissão de $CO_2$ equivalente e uma $ECO_2esp$ equivalente à do processo PM+LI.

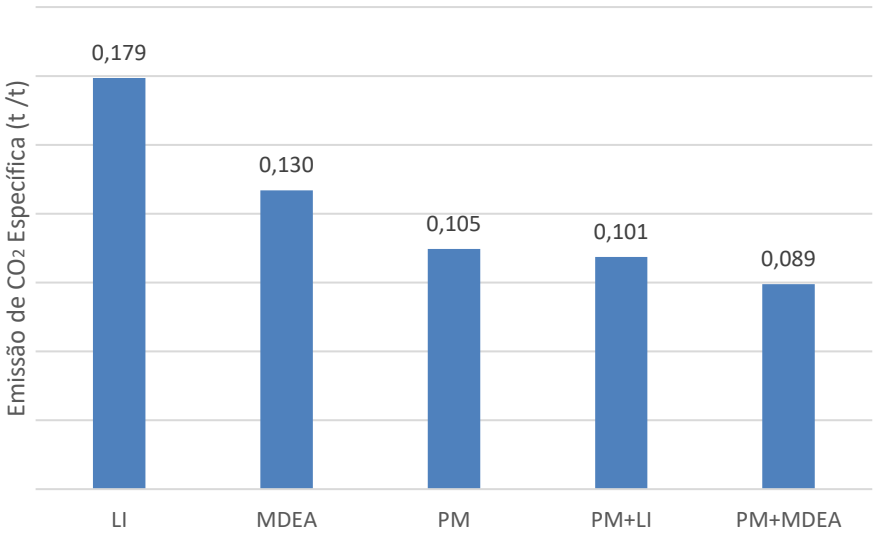


**Figura 34: Resultado da Emissão de $CO_2$ Específica (Tabela 2). LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana.**

A Perda de Hidrocarbonetos no Gás Injetado Específica (PHCesp, Figura 35), medida com base no poder calorífico inferior das correntes Gás Purificado e EOR é quase nula para o processo MDEA, o que indica que a amina é mais seletiva a $CO_2$ em relação a $CH_4$ do que o

líquido iônico e a membrana. O líquido iônico por sua vez é mais seletivo do que a membrana. Os processos híbridos (PM+LI e PM+MDEA) perdem seletividade por conta da passagem pela membrana, entretanto a perda de hidrocarbonetos no processo PM+MDEA é equivalente à perda de hidrocarbonetos no processo PM, o que significa que a absorção com amina não aumenta a perda ocasionada pela membrana.

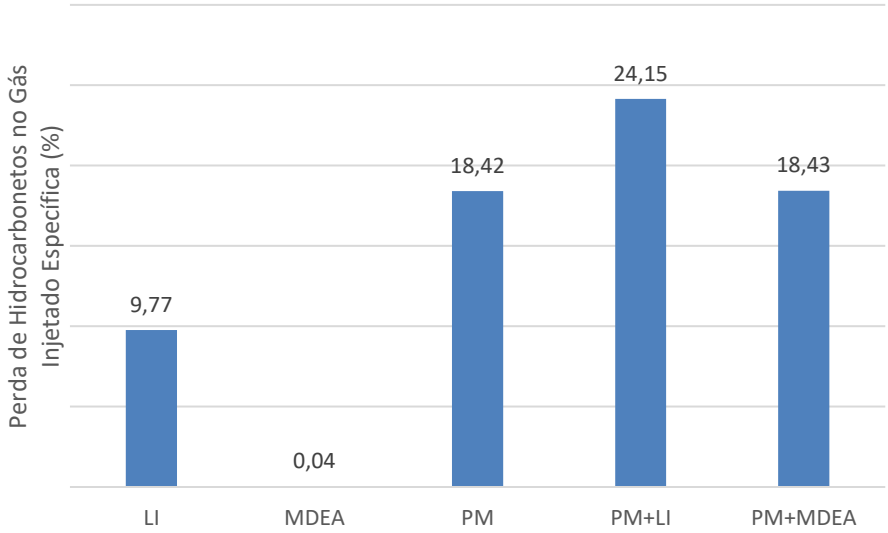


**Figura 35: Resultado da Perda de Hidrocarbonetos no Gás Injetado Específica (Tabela 2). LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana.**

Finalmente, enquanto os demais indicadores fornecem uma análise técnica do processo, o Custo do Ciclo de Vida (LCC, Figura 36) permite avaliar qual das alternativas estudadas é mais atrativa economicamente. O LCC aponta o processo de permeação por membranas para 15%mol de $CO_2$ no GN purificado (PM) como o mais vantajoso economicamente seguido pelos processos híbridos de permeação por membrana com absorção por amina e por líquido iônico para 3%mol de $CO_2$ no GN (PM+MDEA e PM+LI), respectivamente. Os processos de absorção individuais (LI e MDEA) apresentaram um custo mais elevado do que os processos incluindo a permeação por membrana (PM, PM+LI e PM+MDEA), o que reforça os resultados encontrados na literatura de que a permeação por membrana para uma remoção em massa juntamente com os processos de absorção para uma remoção de menor quantidade de $CO_2$ é mais vantajosa do que a aplicação desses processos individualmente (BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

Verifica-se também que em todas as alternativas o LCC é determinado principalmente pelo CAPEX, pois o OPEX está, na verdade embutido no poder calorífico do gás exportado (GJ-GNE). Vale ressaltar que os processos de absorção com líquido iônico (LI e PM+LI) apresentaram um pior desempenho em relação aos processos de absorção com aminas (MDEA e PM+MDEA). Entretanto, num cenário em que o custo do líquido iônico seja próximo ao do MDEA, aproximadamente 2,00 $/Kg, o LCC dos processos LI e PM+LI reduziria para 1,2 $/GJ e 0,9 $/GJ, respectivamente, o que se tornaria equivalente aos custos dos processos MDEA e PM+MDEA (1,2 $/GJ e 0,9 $/GJ, respectivamente). Esse cenário poderia ser alcançado com a mistura de líquidos iônicos com água ou ainda pela maior reutilização do solvente.

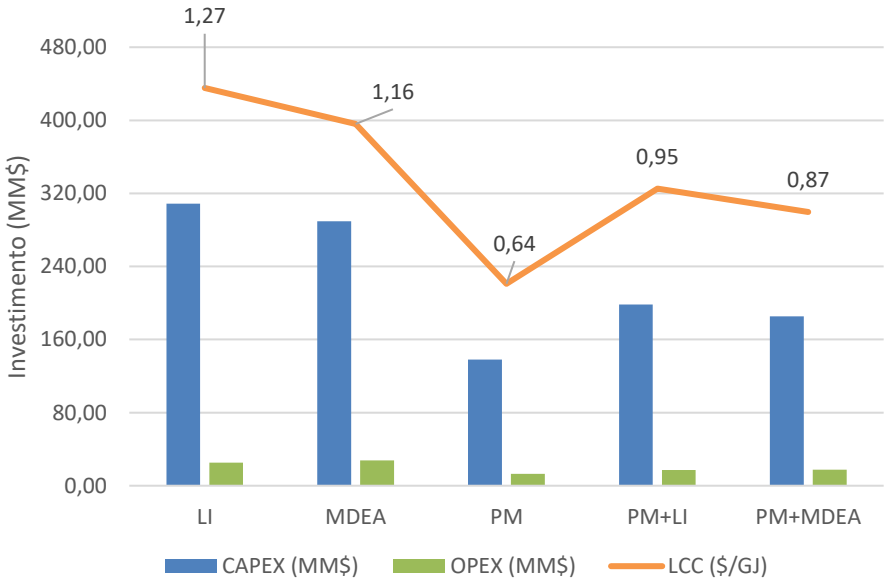


**Figura 36: Resultado do Custo do Ciclo de Vida (Tabela 2). LI = Absorção com líquido iônico, MDEA = Absorção com metildietanolamina, PM = Permeação por membrana.**

A Tabela 15 fornece a análise detalhada dos fatores envolvidos no Custo do Ciclo de Vida, além do CAPEX e OPEX, para cada alternativa de processo analisada. Verifica-se que as alternativas que usam líquido iônico como solvente (LI e PM+LI) consomem mais energia elétrica e menos energia térmica do que os processos à base de amina (MDEA e PM+MDEA). Entretanto, como a energia térmica foi considerada disponível nas FPSO's, o consumo de GN é maior para essas duas alternativas, reduzindo o LCC. A vazão de GN produzido é maior para os processos MDEA e LI, pois a vazão de gás diminui após passagem pela membrana, entretanto, a vazão de gás exportado para essas duas alternativas não compensa os maiores gastos com CAPEX e OPEX do projeto em comparação às demais alternativas.

**Tabela 15: Análise detalhada dos fatores envolvidos no cálculo do Custo do Ciclo de Vida.**

| Processo | Energia Elétrica (MW) | Energia Térmica (MW) | GN Purificado (GJ/h) | GN Consumido (GJ/h) | GN Exportado (GJ/h) |
|---|---|---|---|---|---|
| **LI** | 41,34 | 29,78 | 4406,92 | 401,22 | 4005,71 |
| **MDEA** | 29,23 | 183,33 | 4831,80 | 283,70 | 4548,10 |
| **PM** | 24,64 | 0,00 | 4084,92 | 239,11 | 3845,81 |
| **PM+LI** | 31,58 | 5,45 | 3896,48 | 306,45 | 3590,03 |
| **PM+MDEA** | 27,85 | 35,90 | 4083,54 | 270,29 | 3813,25 |

# 7 CONCLUSÃO

O presente trabalho avalia o desempenho técnico e econômico do processo de absorção do $CO_2$ com líquido iônico em comparação com as tecnologias convencionais de absorção com amina e permeação por membrana a partir da simulação dessas alternativas em ambiente Aspen Plus aplicadas ao contexto de gás natural. O gás natural proveniente do campo de Libra, na região do pré-sal brasileiro, foi escolhido como objeto de estudo deste trabalho por representar uma condição extrema e incomum em função da alta concentração de $CO_2$ e da alta RGO.

Este trabalho compreendeu as etapas de seleção e validação de modelos disponíveis na literatura para simulação de processos de separação de $CO_2$ de gás natural por absorção com líquido iônico, absorção com amina e permeação por membrana; aplicação dos modelos selecionados à remoção do $CO_2$ presente no gás natural proveniente do campo Libra e avaliação técnica e econômica das alternativas analisadas.

Os indicadores técnicos do processo mostraram que o processo de remoção de $CO_2$ via permeação por membrana (PM) apresentou o menor Consumo Total de Energia, Consumo Total de Energia Específico e Taxa de Energia, já que a demanda de energia deste processo limita-se à energia elétrica necessária para operação do trem de compressão para injeção do $CO_2$ capturado e exportação do GN purificado. Verificou-se também que os processos de absorção com líquido iônico (LI e PM+LI) consomem menos energia térmica e mais energia elétrica do que os processos de absorção com amina (MDEA e PM+MDEA), o que, após a conversão de energia térmica em energia elétrica, representa uma redução de 47,4% e 19,5% em relação às alternativas MDEA e PM+MDEA, respectivamente.

A Emissão de $CO_2$ Específica foi menor para o processo PM+MDEA, equivalente para os processos PM e PM+LI e maior para os processos MDEA e LI, o que indica que, em relação à poluição atmosférica, vale a pena reduzir a concentração de $CO_2$ no GN purificado até 3%mol. A Perda de Hidrocarbonetos no gás injetado em relação ao gás tratado foi menor para o processo MDEA, o que indica que a amina é mais seletiva a $CO_2$ em relação a $CH_4$ do que o líquido iônico e a membrana. O LI por sua vez é mais seletivo do que a membrana, entretanto os processos híbridos (PM+LI e PM+MDEA) perdem seletividade por conta da passagem pela membrana.

Finalmente, o Custo do Ciclo de Vida apontou o processo de permeação por membranas para 15%mol de $CO_2$ no GN purificado (PM) como a melhor alternativa para remoção de $CO_2$ do GN, seguido pelos processos híbridos de permeação por membrana com absorção por amina e por líquido iônico para 3%mol de $CO_2$ no GN (PM+MDEA e PM+LI), respectivamente. Verifica-se um pior desempenho dos processos de absorção com líquido iônico (LI e PM+LI) em relação aos processos de absorção com amina (MDEA e PM+MDEA). Entretanto, num cenário em que o custo do líquido iônico seja próximo ao da amina, aproximadamente 2,00 $/Kg, o que poderia ser alcançado com a mistura com água ou ainda pela maior reutilização do solvente, o LCC dos processos LI e PM+LI reduziria para 1,2 $/GJ e 0,9 $/GJ, respectivamente, tornando-se equivalente em termos de custos aos processos MDEA e PM+MDEA, respectivamente.

Destaca-se que as conclusões se aplicam exclusivamente a gás natural rico em $CO_2$, e que o teor de $CO_2$ nesse gás poderia afetar o resultado da análise. Assim, a elevação de concentração de $CO_2$ (ao longo do período de operação da FPSO) no gás natural em consequência da sua injeção poderia afetar a análise, sendo uma recomendação para trabalhos futuros a análise submetida à curva de produção do campo, onde uma redução de vazão acompanhada de elevação do teor de $CO_2$ são esperadas.

Adicionalmente, recomenda-se como continuidade deste trabalho a avaliação do desempenho dos processos de absorção com líquido iônico para remoção de $CO_2$ de gases exausto, em que o consumo de energia é um fator determinante assim como o *footprint* é determinante para a aplicação das membranas.

# 8 BIBLIOGRAFIA


AGIAYE, Emmanuel O. et al. **$CO_2$ Capture and Usage: Harnessing the $CO_2$ Content in Natural Gas for Environmental and Economic Gains**. Oil and Gas Facilities, v. 5, n. 03, 2016.

AKI, S. N. V. K. et al. **High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids**. J. Phys. Chem., v.108, p. 20355–20365, 2004.

ALTHULUTH, Mamoun AM. **Natural gas sweetening using ionic liquids**. Eindhoven University of Technology, 2014.

AMDIN, Mahinder et al. **Solubility of $CO_2$ and $CH_4$ in ionic liquids: ideal $CO_2/CH_4$ selectivity**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 40, p. 15427-15435, 2014.

ANDERSON, Kris et al. C**arbon dioxide uptake from natural gas by binary ionic liquid–water mixtures.** Green Chemistry, v. 17, n. 8, p. 4340-4354, 2015.

ANP, 2004. **Reservas Nacionais de Petróleo e Gás Natural em 31/12/2004**.Disponível em < http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/DADOS_ESTATISTICOS/Reservas/Dados-Reservas_2004.pdf>.

ANP, 2016. **Reservas Nacionais de Petróleo e Gás Natural em 31/12/2016.** Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/DADOS_ESTATISTICOS/Reservas/Boletim_Reservas_2016.pdf>.

ANP, 2017. **Aproveitamento de Gás Natural Registra Récorde em Agosto.** Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/anp-e-p/4057-aproveitamento-de-gas-natural-registra-recorde-em-agosto>.

API, American Petroleum Institute. **Compendium of Greenhouse Gas Emissions Methodologies for the Oil and Natural Gas Industry**. Washington DC: p, 1-807, August 2009.

ARAÚJO, O. Q. F; DE MEDEIROS, J. L. **Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation**. Current Opinion in Chemical Engineering, Vol. 17, pp 22-34, 2017.

ARAÚJO, Ofélia de Queiroz Fernandes et al. **Comparative analysis of separation technologies for processing carbon dioxide rich natural gas in ultra-deepwater oil fields**. Journal of Cleaner Production, v. 155, p. 12-22, 2017.

ARINELLI, Lara de Oliveira et al. **Offshore processing of $CO_2$ rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes**. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 46, p. 199-221, 2017.

BAKER, R.W., LOKHANDWALA, K. **Natural gas processing with membranes: an overview**. Ind. Eng. Chem. Res. 47 (7), p. 2109-2121, 2008.

BARTON, C., HAMBLING, H., ALBAUGH, E.K., MAHLSTEDT, B., DAVIS, D. **2017 Worldwide Survey of Floating Production, Storage and Offloading (FPSO) Units**. Disponível em <

http://www.offshore-mag.com/content/dam/offshore/print-articles/volume-77/08/2017FPSO-072017-Ads.pdf>.

BASHA, Omar M. et al. **Development of a conceptual process for selective CO2 capture from fuel gas streams using [hmim][Tf2N] ionic liquid as a physical solvent**. Energy & Fuels, v. 27, n. 7, p. 3905-3917, 2013.

BINDWAL, Ankush B.; VAIDYA, Prakash D.; KENIG, Eugeny Y. **Kinetics of carbon dioxide removal by aqueous diamines.** Chemical engineering journal, v. 169, n. 1-3, p. 144-150, 2011.

BRANCO, Luís C. et al. **Physico-chemical properties of task-specific ionic liquids.** In: Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. InTech, 2011.

BRENNECKE, Joan F.; GURKAN, Burcu E. **Ionic liquids for $CO_2$ capture and emission reduction**. The Journal of Physical Chemistry Letters, v. 1, n. 24, p. 3459-3464, 2010.

BRIGAGÃO, George Victor. **Avaliação Técnica da Produção de Oxigênio por Destilação Criogênica com Recompressão de Vapor de Topo**. Dissertação de MSc, Programa de Engenharia Ambiental, UFRJ, 2016.

BURR, Barry; LYDDON, Lili. **A comparison of physical solvents for acid gas removal**. In: 87th Annual Gas Processors Association Convention, Grapevine, TX, March. 2008. p. 2-5.

CHEN, Long et al. **Inexpensive ionic liquids:$[HSO_4]^-$-based solvent production at bulk scale**. Green Chemistry, v. 16, p. 3098-3106, 2014

CO2CRC, 2017. Disponível em < http://www.co2crc.com.au/capture-3/>.

DAVIS, J., ROCHELLE, G. T. **Thermal degradation of monoethanolamine at stripper conditions**. Energy Proc. 2009, 1, 327–333.

DIMITRIOU, Ioanna et al. **Carbon dioxide utilisation for production of transport fuels: process and economic analysis.** Energy & Environmental Science, v. 8, n. 6, p. 1775-1789, 2015.

DORTMUNDT, David; DOSHI, Kishore. **Recent developments in $CO_2$ removal membrane technology**. UOP LLC, 1999.

FIDLER, Brandy R. et al. **A novel approach to hydrogen sulfide removal from natural gas. In: SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference.** Society of Petroleum Engineers, 2003.

FIRJAN, 2017. **Perspectivas do Gás natural no Rio de Janeiro**. Sistema FIRJAN, 2017. Disponível em <http://camaraitaliana.com.br/wp-content/uploads/2017/12/perspectivas-do-gas-natural-no-rio-de-janeiro-2017-2018.pdf>.

FORMIGLI, Jose Miranda et al. **Santos Basin's Pre-Salt Reservoirs Development: The Way Ahead.** In: Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, 2009.

GABELMAN, Alan; HWANG, Sun-Tak. **Hollow fiber membrane contactors**. Journal of Membrane Science, v. 159, n. 1-2, p. 61-106, 1999.

GE Aviation, 2016. **The LM2500 Engine**. Disponível em https://www.geaviation.com/marine/engines/military/lm2500-engine.

GE, Rile et al. **Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa**. Measurement and prediction. Journal of Chemical & Engineering Data, v. 53, n. 9, p. 2148-2153, 2008.

GOFF, G. S., ROCHELLE, G. T. **Monoethanolamine degradation: $O_2$ mass transfer effects under $CO_2$ capture conditions.** Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 6400−6408.

GOUVEIA, Flávia. **Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal**. Conhecimento & Inovação. 2010, vol.6, n.1, pp. 30-35. Disponível em: http://inovacao.scielo.br/pdf/cinov/v6n1/10.pdf.

GRÉGOIRE, Léonard et al. **Designing Large-scale CO2 Capture Units with Assessment of Solvent Degradation**. Energy Procedia, v. 63, p. 1478-1486, 2013.

HUANG, Ying et al. Thermodynamic Modeling and Assessment of Ionic Liquid-Based CO2Capture Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 29, p.11805-11817, 2014.

IBP, 2017. **Ciclo de Debates sobre petróleo e Economia**. Março de 2017. Disponível em < https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/02/7-Reinaldo-Fiorini-Mckinsey-Ciclo-de-Debates-Gas-do-Pr%C3%A9-Sal-17-03-2017.pdf>.

IBP-UFRJ, 2017a**. Atratividade do Upstream Brasileiro para Além do Pré-sal**. Junho de 2017. Disponível em <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/07/TD_Atratividade-do-Upstream-Brasileiro-para-Al%C3%A9m-do-Pr%C3%A9-Sal-SITE.pdf>.

IBP-UFRJ, 2017b. **Gás do Pré-Sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas.** Disponível em <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf>.

IEA (International Energy Agency). **$CO_2$ Emissions from Fuel Combustion Highlights**. 2017. Disponível em < https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf.>

IEA. **Improvement in Power Generation with Post-Combustion Capture of $CO_2$**. Final Report for IEA GHG Programme Post Combustion Capture of CO2, Project C78592, Contract No. 78592; FLUOR Corp., Irving, TX, 2004. Disponível em: http://ccs101.ca/assets/Documents/iea-improvement-in-powe

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). **Climate change 2014: Synthesis Report, Fifth Assessment Report (AR5).** Disponível em ⟨https://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf⟩

JOSHI, Manishkumar D.; ANDERSON, Jared L. **Recent advances of ionic liquids in separation science and mass spectrometry**. Rsc Advances, v. 2, n. 13, p. 5470-5484, 2012.

KOCH, 2018a. **About Hollow Fiber Membranes**. Disponínel em < http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Configurations/What-are-Hollow-Fiber-Membranes.aspx>.

KOCH, 2018b. About Spiral Membranes. Disponível em < http://www.kochmembrane.com/Learning-Center/Configurations/What-are-Spiral-Membranes.aspx>.

KOHNO, Yuki; OHNO, Hiroyuki. **Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation**. Chemical Communications, v. 48, n. 57, p. 7119-7130, 2012.

KUZMINA, Olga; HALLETT, Jason (Ed.). **Application, purification, and recovery of ionic liquids**. Elsevier, 2016.

KWAK, Dong-Hun et al. **Conceptual process design of $CO_2$ recovery plants for enhanced oil recovery applications**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 37, p. 14385-14396, 2014.

LAIL, Marty; TANTHANA, Jak; COLEMAN, Luke. **Non-aqueous solvent (NAS) CO2 capture process**. Energy Procedia, v. 63, p. 580-594, 2014.

LEI, Zhigang; DAI, Chengna; CHEN, Biaohua. **Gas solubility in ionic liquids**. Chemical reviews, v. 114, n. 2, p. 1289-1326, 2013.

LEUNG, Dennis YC; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. **An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 39, p. 426-443, 2014.

LIU, X.; HUANG, Y.; ZHAO, Y.; GANI, R.; ZHANG, X.; ZHANG, S**. Ionic Liquid Design and Process Simulation for Decarbonisation of Shale Gas**. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 55, No. 20, pp 5931-5944, 2016.

LUU, M.T., MILANI, D., ABBAS, A. **Analysis of CO2 utilization for methanol synthesis integrated with enhanced gas recovery**. J. Clean. Prod. 112 (3540), 3554, 2016.

MODEC, 2017**. About FPSO**. Disponível em <http://www.modec.com/fps/fpso_fso/about/index.html>.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of natural gas transmission and processing**. Gulf Professional Publishing, 2006.

MORTAZAVI-MANESH, S., SATYRO, M. A., MARRIOTT, R. A. **Screening Ionic Liquids as Candidates for Separation of Acid Gases: Solubility of Hydrogen Sulfide, Methane, and Ethane**. AIChE J., Vol. 59, No. 8, pp 2993−3005, 2013.

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 - UFRJ, 2010.

Nascimento, M. V. C., Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J.L. **Screening of Ionic Liquids as Solvents for CO2 Post-Combustion Capture** - Dub2017_0553. In: 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES Conference, 2017, Dubrovnik. Proceedings of the 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. SDEWES Conference. Zagreb: Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, pp 1-22, 2017.

OLAJIRE, Abass A. **$CO_2$ capture and separation technologies for end-of-pipe applications–a review.** Energy, v. 35, n. 6, p. 2610-2628, 2010.

PARK, Youngjune et al. **Recent advances in anhydrous solvents for CO2 capture: ionic liquids, switchable solvents, and nanoparticle organic hybrid materials**. Frontiers in Energy Research, v. 3, p. 42, 2015.

PETERS, Lars et al. **$CO_2$ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology—A technical and economic analysis**. Chemical Engineering Journal, v. 172, n. 2-3, p. 952-960, 2011.

PINTO, Capeleiro et al. **An Evaluation of Large Capacity Processing Units for Ultra Deep Water and High GOR Oil Fields**. In: Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, 2014.

PRÉ-SAL PETRÓLEO S.A. - PPSA (2016). **O polígono do pré-sal: o reservatório, as potencialidades e a atuação da Pré-Sal Petróleo S.A. (PPSA)**. Apresentação Ger. Executivo Hercules da Silva, Salvador, 26 setembro 2016.

RAMDIN, Mahinder et al. **Solubility of $CO_2$ and $CH_4$ in ionic liquids: ideal $CO_2/CH_4$ selectivity**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 40, p. 15427-15435, 2014.

RAMDIN, Mahinder; DE LOOS, Theo W.; VLUGT, Thijs JH. **State-of-the-art of $CO_2$ capture with ionic liquids**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 24, p. 8149-8177, 2012.

RUFFORD, Thomas E. et al. **The removal of $CO_2$ and $N_2$ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 94, p. 123-154, 2012.

SANTOS, Douglas Soares dos. **Análise comparativa de tecnologias de separação de $CO_2$ no processamento de gás natural.** Dissertação de Msc, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química - UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

SANTOS, Myrlla GRS et al. **Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content**. Energy Conversion and Management, v. 149, p. 760-773, 2017.

SHIFLETT, M. B. et al. **Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures.** J. Chem. Thermodynamics, v. 40, n.1, p. 25–31, 2008.

SHIFLETT, Mark B. et al**. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium acetate**. Energy & Fuels, v. 24, n. 10, p. 5781-5789, 2010.

SHIMEKIT, Biruh; MUKHTAR, Hilmi. **Natural gas purification technologies-major advances for $CO_2$ separation and future directions**. In: Advances in Natural Gas Technology. InTech, 2012.

SHOJAEIAN, A., HAGHTALAB, A. **Solubility and density of carbon dioxide in different aqueous alkanolamine solutions blended with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid at high pressure.** Journal of Molecular Liquids, 2013, 187, 218–225.

TENNYSON, R. N.; SCHAAF, R. P. **Guidelines can help choose proper process for gas treating plants.** Oil Gas J., 75 (2) 78, 1977.

TORRALBA-CALLEJA, E.; SKINNER, J.; GUTIÉRREZ-TAUSTE, D. **$CO_2$ capture in ionic liquids: A review of solubilities and experimental methods**. Journal of Chemistry, v. 2013, 2013.

TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A**. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. Prentice Hall. 2009. Third Edition.

VALENCIA-MARQUEZ, Darinel; FLORES-TLACUAHUAC, Antonio; RICARDEZ-SANDOVAL, Luis. **Technoeconomic and dynamical analysis of a CO2 capture pilot-scale plant using ionic liquids**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, n. 45, p. 11360-11370, 2015.

VAZ, Célio Eduardo Martins; MARTINS, Célio Eduardo; DOS MAIA, Santos Walmir Gomes. **Tecnologia da Indústria de Gás natural**. Edgard Blucher, 2008.

VEGA, L. F. et al. **Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: Recent advances and perspectives.** Fluid Phase Equilibria, v.294, n.1-2, p.15–30, 2010.

VEKARIYA, Rohit L. **A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations.** Journal of Molecular Liquids, v. 227, p. 44-60, 2017.

WIESBERG, Igor Lapenda**. Produção de metanol via hidrogenação de $CO_2$ ou bireforma de gás natural: análise técnica, exergética, econômica e ambiental.** Dissertação de MSc, Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, 2016.

XIE, Yujiao et al. **Energy consumption analysis for $CO_2$ separation using imidazolium-based ionic liquids.** Applied Energy, v. 136, p. 325-335, 2014.

XIE, Yujiao et al. **Evaluation of imidazolium-based ionic liquids for biogas upgrading**. Applied Energy, v. 175, p. 69-81, 2016.

XU, Yajing et al. **Biogas upgrading technologies: Energetic analysis and environmental impact assessment.** Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 23, n. 1, p. 247-254, 2015.

YANG, Jie et al. **$CO_2$ capture using amine solution mixed with ionic liquid**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, n. 7, p. 2790-2799, 2014.

ZENG, S., ZHANG, X., BAI, L., ZHANG, X., WANG, H., WANG, J., BAO, D., LI, M., LIU, X., ZHANG S. **Ionic-Liquid-Based CO2 Capture Systems: Structure, Interaction and Process.** Chemical Reviews, Vol. 117, No. 14, pp 9625-9673, 2017.

ZHANG, Xiangping et al. **Carbon capture with ionic liquids: overview and progress**. Energy & Environmental Science, v. 5, n. 5, p. 6668-6681, 2012.

ZHANG, Yingying et al. **Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation.** Applied energy, v. 162, p. 1160-1170, 2016.

## APÊNDICE A. Dimensionamento dos Equipamentos

**Tabela A1: Coeficiente global de transferência de calor para todos os tipos de trocador de calor.**

| Tipo de Trocador de Calor | U ($W/m^2K$) |
|---|---|
| **Trocadores de calor com água** | |
| Gas (< 3,5 Mpa)[a] | 285 |
| Gas (3,5 - 7 Mpa)[a] | 455 |
| Gas (> 7 Mpa)[a] | 570 |
| MDEA[a] | 850 |
| [Bmin][$NTf_2$][b] | 1000 |
| **Condensadores** | |
| Regenerador de amina[a] | 625 |
| **Refervedores** | |
| Amina[a] | 680 |
| Vapor (LI)[a] | 910 |
| **Outros** | |
| MDEA-MDEA[a] | 740 |

Fonte: [a]Campbell. John M. **Gas Conditioning and Processing**. USA: Campbell Petroleum Series. 1992. 7th Edition e [b]PAUL, Titan C. et al. **Thermal performance of ionic liquids for solar thermal applications.** Experimental Thermal and Fluid Science, v. 59, p. 88-95, 2014. PS: Valores para MEA usados para MDEA.

**Tabela A2: Heurísticas para o dimensionamento de equipamentos**

| Parâmetro | Valor |
|---|---|
| **Vasos** | |
| Tempo de Retenção | 5 min |
| Parâmetro de Design (K) | 0,11 m/s |
| Razão H/D | 4 |
| **Colunas** | |
| Eficiência | 20 % |
| Espaçamento | 0,46 m |
| **Compressores** | |
| Eficiência | 75 % |
| **Bombas** | |
| Eficiência (%) | 80% |

Fonte: TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** Prentice Hall. 2009. Third Edition.

**Tabela A3: Dimensionamento dos equipamentos do processo LI.**

| Equipamento | Diâmetro (m) | Altura (m) | Pressão Máxima (bar) | Área ($m^2$) | Potência (KW) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Vasos** | | | | | |
| Flash 1 | 6,4 | 25,7 | 15 | | |
| Flash 2 | 6,4 | 25,5 | 1 | | |
| **Colunas** | | | | | |
| Absorvedora | 3,9 | 29 | 42 | | |
| **Trocadores de Calor** | | | | | |
| E-1 | | | 42 | 1203 | |
| E-2 | | | 15 | 915 | |
| E-3 | | | 42,5 | 113 | |
| E-101 | | | 4,5 | 261 | |
| E-102 | | | 16,5 | 266 | |
| E-103 | | | 64,5 | 196 | |
| E-104 | | | 250,5 | 217 | |
| E-105 | | | 150,5 | 262 | |
| **Bombas e Compressores** | | | | | |
| P-1 | | | | | 6441 |
| C-1 | | | | | 4658 |
| C-101 | | | | | 6150 |
| C-102 | | | | | 6474 |
| C-103 | | | | | 5650 |
| C-104 | | | | | 4280 |
| C-105 | | | | | 7688 |

**Tabela A4: Dimensionamento dos equipamentos do processo MDEA.**

| Equipamento | Diâmetro (m) | Altura (m) | Pressão Máxima (bar) | Área ($m^2$) | Potência (KW) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Vasos** | | | | | |
| Flash 1 | 4,3 | 17,1 | 5,7 | | |
| Flash 101 | 3,4 | 13,7 | 1 | | |
| Flash 102 | 2,4 | 9,4 | 4 | | |
| Flash 103 | 1,7 | 6,6 | 16 | | |
| Flash 104 | 1,1 | 4,4 | 64 | | |
| Flash 105 | 1,0 | 4,1 | 250 | | |
| Flash 106 | 1,51 | 6,05 | 41,5 | | |
| **Colunas** | | | | | |
| Absorvedora | 3,2 | 29 | 42 | | |
| Regeneradora | 6,7 | 29 | 1 | | |
| **Trocadores de Calor** | | | | | |
| E-1 | | | | 934 | |
| E-2 | | | | 2330 | |
| E-3 | | | | 696 | |
| E-101 | | | 1 | 789 | |
| E-102 | | | 4.5 | 299 | |
| E-103 | | | 16.5 | 235 | |
| E-104 | | | 64.5 | 180 | |
| E-105 | | | 250.5 | 109 | |
| E-106 | | | 42 | 235 | |
| E-107 | | | 150.5 | 265 | |
| Condensador | | | 1 | 1433 | |
| Refervedor | | | 1 | 2568 | |
| **Bombas e Compressores** | | | | | |
| P-1 | | | | | 2117 |
| C-101 | | | | | 5840 |
| C-102 | | | | | 5045 |
| C-103 | | | | | 5086 |
| C-104 | | | | | 3227 |
| C-105 | | | | | 7917 |

**Tabela A5: Dimensionamento dos equipamentos do processo PM.**

| Equipamento | Diâmetro (m) | Altura (m) | Pressão Máxima (bar) | Área ($m^2$) | Potência (KW) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Membrana** | | | | 9305 | |
| **Trocadores de Calor** | | | | | |
| E-101 | | | 16,5 | 290 | |
| E-102 | | | 64,5 | 219 | |
| E-103 | | | 250,5 | 255 | |
| E-104 | | | 150,5 | 226 | |
| **Bombas e Compressores** | | | | | |
| C-101 | | | | | 6700 |
| C-102 | | | | | 6245 |
| C-103 | | | | | 5066 |
| C-104 | | | | | 6626 |

**Tabela A6: Dimensionamento dos equipamentos do processo PM+LI.**

| Equipamento | Diâmetro (m) | Altura (m) | Pressão Máxima (bar) | Área ($m^2$) | Potência (KW) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Vasos** | | | | | |
| Flash 1 | 4,6 | 18,5 | 15 | | |
| Flash 2 | 4,6 | 18,4 | 1 | | |
| **Colunas** | | | | | |
| Absorvedora | 2,3 | 29 | 41 | | |
| **Membrana** | | | | 9305 | |
| **Trocadores de Calor** | | | | | |
| E-1 | | | | 266 | |
| E-2 | | | | 193 | |
| E-3 | | | | 17 | |
| E-101 | | | 4 | 59 | |
| E-102 | | | 16.5 | 345 | |
| E-103 | | | 64.5 | 256 | |
| E-104 | | | 250.5 | 282 | |
| E-105 | | | 150.5 | 186 | |
| **Bombas e Compressores** | | | | | |
| P-1 | | | | | 2386 |
| C-1 | | | | | 564 |
| C-101 | | | | | 1484 |
| C-102 | | | | | 8059 |
| C-103 | | | | | 7503 |
| C-104 | | | | | 5969 |
| C-105 | | | | | 5612 |

**Tabela A7: Dimensionamento dos equipamentos do processo PM+MDEA.**

| Equipamento | Diâmetro (m) | Altura (m) | Pressão Máxima (bar) | Área ($m^2$) | Potência (KW) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Vasos** | | | | | |
| Flash 1 | 2.4 | 9.5 | 5.7 | | |
| Flash 101 | 1.5 | 6.1 | 1.0 | | |
| Flash 102 | 1.0 | 4.2 | 4.0 | | |
| Flash 103 | 1.25 | 5.02 | 40.5 | | |
| **Colunas** | | | | | |
| Absorvedora | 2,2 | 29 | 41 | | |
| Regeneradora | 3,7 | 29 | 1 | | |
| **Membrana** | | | | 9305 | |
| **Trocadores de Calor** | | | | | |
| E-1 | | | 40.5 | 106 | |
| E-2 | | | 5.7 | 616 | |
| E-3 | | | 41.5 | 164 | |
| E-101 | | | 1 | 227 | |
| E-102 | | | 4.5 | 59 | |
| E-103 | | | 16.5 | 330 | |
| E-104 | | | 64.5 | 247 | |
| E-105 | | | 250.5 | 274 | |
| E-106 | | | 41 | 146 | |
| E-107 | | | 150.5 | 191 | |
| Condensador | | | 1 | 292 | |
| Refervedor | | | 1 | 502 | |
| **Bombas e Compressores** | | | | | |
| P-1 | | | | | 396 |
| C-101 | | | | | 1147 |
| C-102 | | | | | 7694 |
| C-103 | | | | | 7146 |
| C-104 | | | | | 5592 |
| C-105 | | | | | 5876 |

## APÊNDICE B. Fluxogramas e Balanços de Massa das Alternativas Avaliadas

**Tabela B.1: Balanço de massa para as correntes do processo LI.**

| | | | Vazão (MMs cmh) | Fração molar | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | T | P | | $CO_2$ | LI | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | i-$C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | i-$C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ | $H_2O$ |
| Gás Alimentado | 50 | 42 | 0,311 | 0,493 | 0,000 | 0,468 | 0,020 | 0,013 | 1,3E-03 | 2,0E-03 | 6,1E-04 | 1,2E-03 | 4,8E-04 | 1,2E-04 | 6,1E-05 | 2,1E-05 |
| Gás Pobre | 58 | 42 | 0,125 | 0,150 | 0,000 | 0,752 | 0,051 | 0,033 | 3,2E-03 | 4,9E-03 | 1,5E-03 | 3,0E-03 | 1,2E-03 | 3,0E-04 | 1,5E-04 | 4,0E-06 |
| Solvente Rico | 66 | 42 | 0,509 | 0,274 | 0,625 | 0,100 | 0,000 | 0,000 | 8,2E-24 | 1,3E-23 | 3,5E-24 | 7,1E-24 | 2,4E-24 | 5,6E-25 | 2,5E-25 | 3,6E-04 |
| Solvente Pobre | 50 | 42 | 0,323 | 0,016 | 0,983 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 5,5E-04 |
| Gás Purificado | 35 | 150 | 0,125 | 0,150 | 0,000 | 0,752 | 0,051 | 0,033 | 3,2E-03 | 4,9E-03 | 1,5E-03 | 3,0E-03 | 1,2E-03 | 3,0E-04 | 1,5E-04 | 4,0E-06 |
| $CO_2$ | 49,3 | 1 | 0,087 | 0,861 | 0,000 | 0,139 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 6,7E-05 |
| EOR | 35 | 250 | 0,087 | 0,861 | 0,000 | 0,139 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 6,7E-05 |

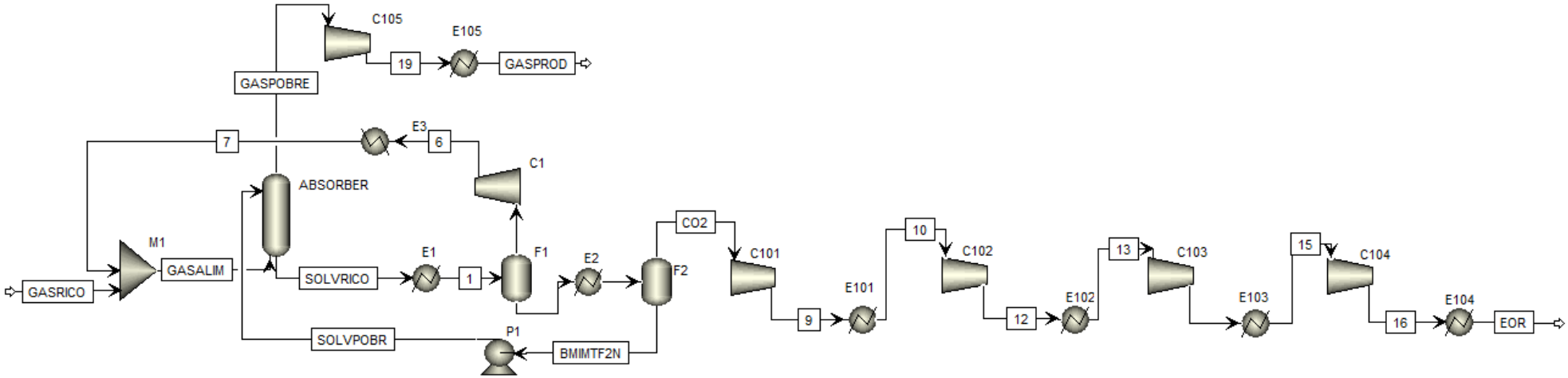


**Figura B.1: Fluxograma do Processo LI.**

**Tabela B.2: Balanço de massa para as correntes do processo MDEA.**

| | T | P | Vazão (MMscmh) | Fração molar | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | MDEA | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_3O^+$ | OH- | $HCO_3^-$ | $CO_3^{-2}$ |
| Gás Alimentado | 50 | 42 | 0,212 | 0,000 | 0,000 | 0,440 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Gás Pobre | 96 | 42 | 0,143 | 0,000 | 0,023 | 0,146 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Solvente Rico | 104 | 42 | 1,097 | 0,074 | 0,803 | 0,011 | 7,4E-10 | 6,3E-07 | 5,4E-02 | 1,3E-03 |
| Solvente Pobre | 50 | 42 | 1,088 | 0,131 | 0,868 | 0,000 | 3,3E-13 | 2,2E-05 | 1,3E-04 | 8,0E-05 |
| Gás Purificado | 35 | 150 | 0,14 | 0,000 | 0,002 | 0,149 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| $CO_2$ | 63 | 1 | 0,094 | 0,000 | 0,233 | 0,766 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| EOR | 35 | 250 | 0,072 | 0,000 | 0,001 | 0,998 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| *Make up* | 25 | 1 | 0,025 | 7.5E-05 | 0.99992 | 0 | 1.6E-12 | 2.1E-06 | 0 | 0 |

| | Fração molar | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MDEA^+$ | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | i-$C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | i-$C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ |
| Gás Alimentado | 0,000 | 0,502 | 0,030 | 0,020 | 0,002 | 0,003 | 9,0E-04 | 1,8E-03 | 7,0E-04 | 1,8E-04 | 9,0E-05 |
| Gás Pobre | 0,000 | 0,745 | 0,044 | 0,029 | 0,003 | 0,004 | 1,3E-03 | 2,7E-03 | 1,0E-03 | 2,7E-04 | 1,3E-04 |
| Solvente Rico | 5,7E-02 | 0,000 | 5,1E-06 | 2,5E-06 | 1,3E-07 | 2,1E-23 | 6,0E-24 | 1,2E-23 | 4,3E-24 | 1,0E-24 | 4,8E-25 |
| Solvente Pobre | 3,1E-04 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Gás Purificado | 0,000 | 0,760 | 4,5E-02 | 3,0E-02 | 2,9E-03 | 4,4E-03 | 1,4E-03 | 2,7E-03 | 1,1E-03 | 2,7E-04 | 1,4E-04 |
| $CO_2$ | 0,000 | 0,001 | 2,4E-05 | 9,0E-06 | 3,9E-07 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| EOR | 0,000 | 0,001 | 3,1E-05 | 1,2E-05 | 5,0E-07 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| *Make up* | 2.13E-06 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

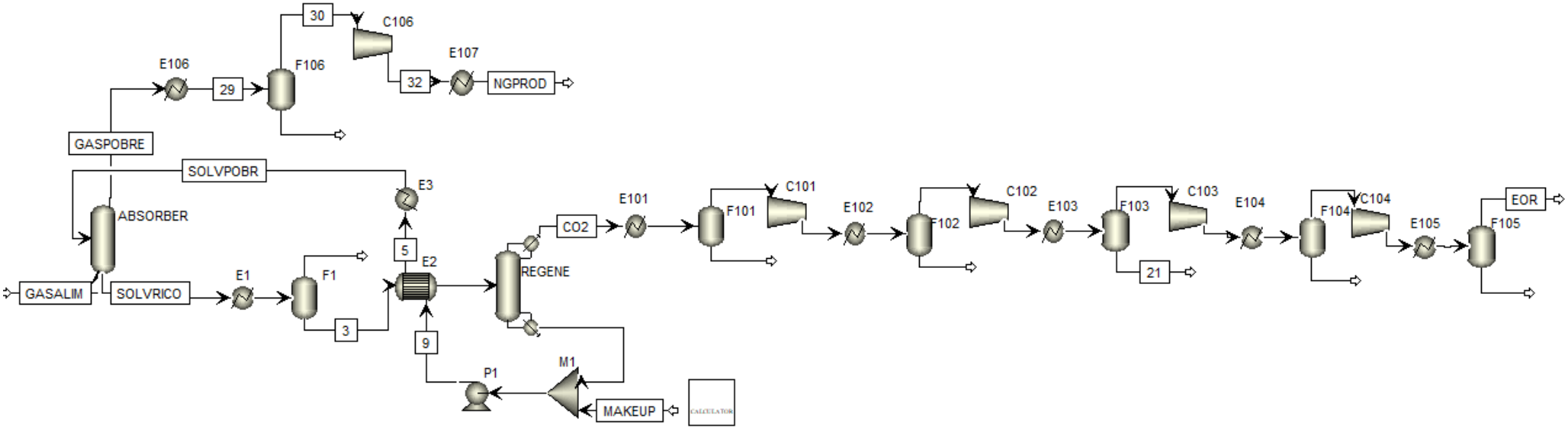


**Figura B.2: Fluxograma do processo MDEA.**

**Tabela B.3: Balanço de massa para as correntes do processo PM.**

| | T | P | Vazão (MMscmh) | Fração molar | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $CO_2$ | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | i-$C_4H_{10}$ | $C_4H_{10}$ | i-$C_5H_{12}$ | $C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ | $H_2O$ |
| Gás Alimentado | 50 | 42 | 0,212 | 0,440 | 0,502 | 0,030 | 0,020 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,001 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Retentado | 38,6 | 41 | 0,115 | 0,150 | 0,743 | 0,055 | 0,036 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Permeado | 35,6 | 4 | 0,097 | 0,784 | 0,216 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| Gás Purificado | 35 | 150 | 0,115 | 0,150 | 0,743 | 0,055 | 0,036 | 0,005 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| EOR | 35 | 250 | 0,097 | 0,784 | 0,216 | 0,001 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

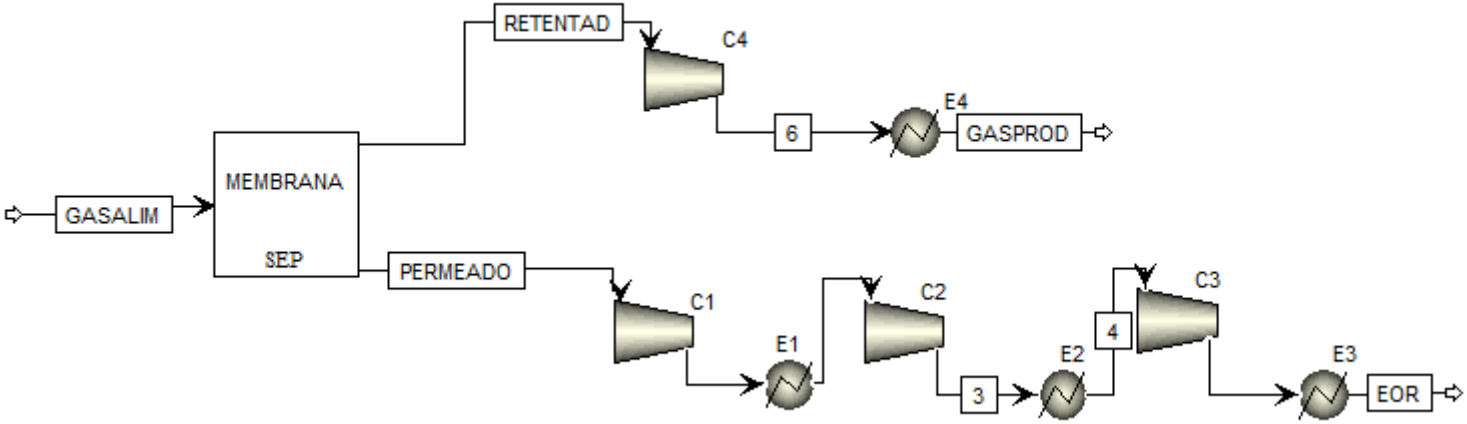


**Figura B.3: Fluxograma do processo PM.**

**Tabela B.4: Balanço de massa para as correntes do processo PM+LI.**

| | T | P | Vazão (MMs cmh) | Fração molar | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $CO_2$ | LI | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | i-$C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | i-$C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ | $H_2O$ |
| Gás Alimentado | 50 | 42 | 0.212 | 0.440 | 0.000 | 0.502 | 0.030 | 0.020 | 1.9E-03 | 2.9E-03 | 9.0E-04 | 1.8E-03 | 7.0E-04 | 1.8E-04 | 9.0E-05 | 3.0E-05 |
| Retentado | 38.6 | 41 | 0.115 | 0.150 | 0.000 | 0.743 | 0.055 | 0.036 | 5.3E-03 | 3.5E-03 | 3.3E-03 | 1.7E-03 | 1.3E-03 | 3.3E-04 | 1.7E-04 | 1.0E-05 |
| Permeado | 35.6 | 4 | 0.097 | 0.784 | 0.000 | 0.216 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 5.3E-05 |
| Gás Pobre | 41 | 41 | 0.095 | 0.030 | 0.000 | 0.841 | 0.066 | 0.044 | 4.2E-03 | 6.5E-03 | 2.0E-03 | 4.0E-03 | 1.6E-03 | 4.0E-04 | 2.0E-04 | 8.4E-14 |
| Solvente Rico | 46 | 41 | 0.155 | 0.130 | 0.780 | 0.090 | 0.000 | 0.000 | 2.0E-23 | 3.1E-23 | 8.2E-24 | 1.7E-23 | 5.6E-24 | 1.3E-24 | 5.8E-25 | 2.3E-11 |
| Solvente Pobre | 38.6 | 41 | 0.123 | 0.016 | 0.984 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 2.8E-11 |
| Gás Purificado | 35 | 150 | 0.095 | 0.030 | 0.000 | 0.841 | 0.066 | 0.044 | 4.2E-03 | 6.5E-03 | 2.0E-03 | 4.0E-03 | 1.6E-03 | 4.0E-04 | 2.0E-04 | 8.4E-14 |
| $CO_2$ | 37.9 | 1 | 0.020 | 0.732 | 0.000 | 0.268 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1.9E-12 |
| EOR | 35 | 250 | 0.117 | 0.775 | 0.000 | 0.224 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 4.4E-05 |

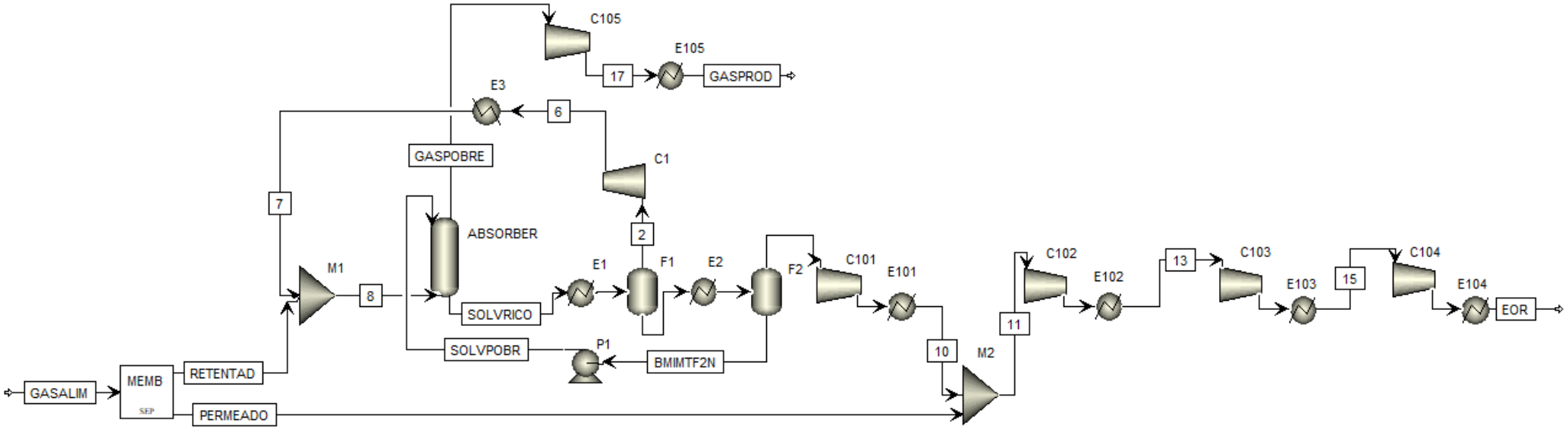


**Figura B.4: Fluxograma do processo PM+LI.**

**Tabela B.5: Balanço de massa para as correntes do processo PM+MDEA.**

| | T | P | Vazão (MMscmh) | Fração molar | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | MDEA | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_3O^+$ | OH- | $HCO_3^-$ | $CO_3^{-2}$ |
| Gás Alimentado | 50 | 42 | 0.212 | 0.000 | 2.99E-05 | 0.440 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Retentado | 38.6 | 41 | 0.115 | 0.000 | 1.02E-05 | 0.150 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Permeado | 35.6 | 4 | 0.097 | 0.000 | 5.33E-05 | 0.784 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Gás Pobre | 86.15 | 41 | 0.102 | 0.000 | 1.65E-02 | 0.029 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Solvente Rico | 98.3 | 41 | 0.189 | 0.058 | 7.92E-01 | 0.004 | 8.55E-10 | 4.35E-07 | 7.04E-02 | 1.58E-03 |
| Solvente Pobre | 38.6 | 41 | 0.19 | 0.131 | 8.68E-01 | 6.80E-09 | 2.36E-13 | 1.60E-05 | 1.42E-04 | 1.09E-04 |
| Gás Purificado | 35 | 150 | 0.101 | 0.000 | 2.12E-03 | 0.030 | 2.96E-10 | 2.67E-16 | 3.06E-10 | 1.16E-16 |
| $CO_2$ | 68.9 | 1 | 0.02 | 0.000 | 3.06E-01 | 0.694 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| EOR | 35 | 250 | 0.111 | 0.000 | 1.95E-03 | 0.810 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| *Make up* | 20 | 1 | 0,008 | 9.5E-05 | 0,9999 | 0.000 | 1,0E-12 | 2,2E-06 | 0.000 | 0.000 |

| | Fração molar | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $MDEA^+$ | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | i-$C_4H_{10}$ | $C_5H_{12}$ | i-$C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ |
| Gás Alimentado | 0.000 | 0.502 | 0.030 | 0.020 | 1.90E-03 | 2.90E-03 | 9.00E-04 | 1.80E-03 | 7.00E-04 | 1.80E-04 | 9.00E-05 |
| Retentado | 0.000 | 0.743 | 0.055 | 0.036 | 3.50E-03 | 5.35E-03 | 1.66E-03 | 3.32E-03 | 1.29E-03 | 3.32E-04 | 1.66E-04 |
| Permeado | 0.000 | 0.216 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Gás Pobre | 0.000 | 0.834 | 0.061 | 0.041 | 3.93E-03 | 6.01E-03 | 1.86E-03 | 3.73E-03 | 1.45E-03 | 3.73E-04 | 1.86E-04 |
| Solvente Rico | 7.36E-02 | 1.66E-04 | 0.000 | 0.000 | 2.41E-07 | 4.00E-23 | 1.13E-23 | 2.29E-23 | 8.13E-24 | 1.96E-24 | 9.14E-25 |
| Solvente Pobre | 3.75E-04 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| Gás Purificado | 1.05E-11 | 0.847 | 0.062 | 0.041 | 3.99E-03 | 6.09E-03 | 1.89E-03 | 3.78E-03 | 1.47E-03 | 3.78E-04 | 1.89E-04 |
| $CO_2$ | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 3.42E-07 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| EOR | 0.000 | 0.188 | 0.000 | 0.000 | 6.29E-08 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| *Make up* | 2,2E-06 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

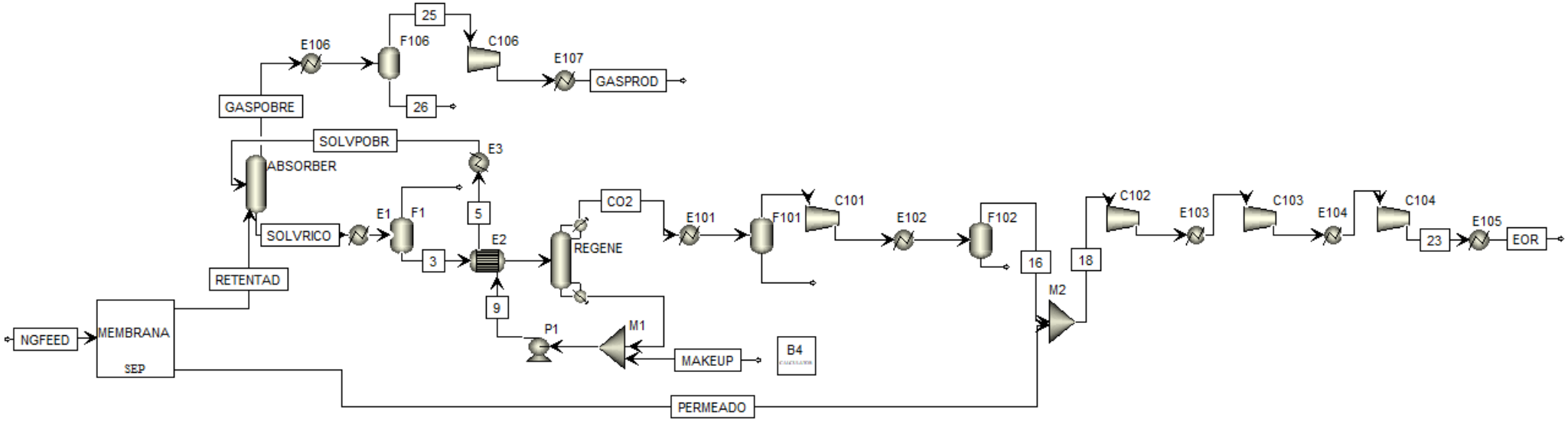


**Figura B.4: Fluxograma do processo PM+MDEA.**

**Apêndice C. Artigo para submissão (Requisito do Programa TPQB para Defesa de Dissertação)**

# A Sustainability Analysis of Ionic Liquid and Amine as Solvent in $CO_2$ Absorption Processes

Lara Costa Barbosa*, Icaro Barboza Boa Morte, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, José Luiz de Medeiros
Department of Chemical Engineering
Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil
e–mail: laracb@eq.ufrj.br, icaro@eq.ufrj.br, ofelia@eq.ufrj.br, jlm@eq.ufrj.br

## ABSTRACT

Carbon dioxide capture and utilization shows intense development driven by the urge for a low-carbon energy, which pulls worldwide the expansion of environmental regulations and adoption of carbon taxes, paralleling efforts towards renewable energy sources. Amine-based capture processes are widely used, although environmental and economic performances demand improvements in reducing energy demand and solvent losses. In this context, ionic liquids are a promising alternative to amine-based solvents due to their low vapor pressure, high thermal stability and high $CO_2$ loading. This work adapts an existing multiplecriteria analysis (MCA) to assess sustainability of chemical/physical absorption technologies for $CO_2$ capture at early stages of process development. The proposed MCA considers environmental, economic and social aspects, and is applied to three decarbonisation processes: two- and multiple-stage ionic liquid (IL) absorption and methyldiethanolamine (MDEA) absorption. Processes were scored according to their compliance to a set of heuristic criteria chosen from the Twelve Principles of Green Chemistry, the Twelve Principles of Green Engineering and the Nine Principles of Green Engineering defined at the Sandestin Conference. In addition, quantitative sustainability metrics such as solvent demand, hydrocarbon (methane) loss, energy efficiency, life cycle cost (cost of purchase and operation), solvent toxicity and corrosivity, were used, after normalization. Both qualitative and quantitative metrics were aggregated into one indicator - the Sustainability Degree, which allows classifying process alternatives according to their sustainability; the largest the Sustainability Degree, the more sustainable the process is. Sustainability Degrees indicated double- and multiple-stage ionic liquid absorption with similar sustainability, superior to MDEA absorption process.

## KEYWORDS

$CO_2$ Capture, Ionic Liquids, Sustainability Analysis, LCOE, Energy Efficiency,

* Corresponding author

## INTRODUCTION

Carbon capture storage and utilization has been considered a promising alternative to reduce greenhouse gas emissions and mitigate climate changes. The typical technologies related to $CO_2$ capture are pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion which involves decarbonisation processes based on adsorption, membranes separation and physical, chemical or hybrid absorption [1,2]. The most mature alternative used to reduce $CO_2$ emissions is post-combustion capture via amine absorption which entails some environmental and economic penalties as solvent losses, high energy consumption, unfavourable degradation and equipment corrosion. Recently, due to their nonvolatility, good thermal stability and high $CO_2$ solubility, ionic liquids have been paid much attention as potential alternative to amine-based solvents. Ionic liquids are molten salts composed of an organic cation and an inorganic anion and their low vapour pressure entitles them as green solvents [3-6]. However, ionic liquids also present some disadvantages as higher prices and higher viscosities when compared to commercial solvents [7].

Many works evaluated ionic-liquid-based systems for $CO_2$ absorption. Shifflet et al. [8] designed a $CO_2$ capture process using [Bmim][Ac] that reduced the energy demand by 16% with a higher $CO_2$ purity compared to a commercial monoethanolamine process. They also estimated a 11% reduction in total investment cost and 12% reduction in equipment footprint for the ionic liquid process. [Hmim][$Tf_2$N] was used as a physical solvent for $CO_2$ capture from fuel gas streams in a conceptual process consisting in four adiabatic absorbers and three flash drums for solvent regeneration by Basha et al. [9]. The results showed a 95.12 mol % $CO_2$ recovery. Valencia-Marquez et al. [10] carried out a technoeconomic and dynamic analysis of a $CO_2$ capture pilot-scale plant using [C10mim][TfO]. The analysis showed that the ionic liquid-based process was 26% less expensive compared to the monoethanolamine process while the dynamic analysis suggested that the ionic liquid plant has a highly nonlinear behavior. Xu et al. [11] selected [Bmim][$Tf_2$N] as a physical solvent to separate $CO_2$ from raw biogas. They evaluated three process alternatives: pressured water scrubbing (PWS), monoethanolamine aqueous scrubbing (MAS) and ionic liquid scrubbing (ILS), according to energy consumption and environmental impacts. The results indicated a 50% reduction in energy consumption for the ILS and PWS and suggested that ILS process was the most environmentally benign. Liu et al. [4] assessed two processes for decarbonisation of shale gas using [Bmim][$NTf_2$], a single-stage and a multiple-stage solvent regeneration. The results indicated that the single-stage and multiple-stage alternatives would reduce the total energy consumption by 42.8% and 66.04%, respectively.

Other authors proposed methods for selecting ionic liquids suitable as a $CO_2$ capturing solvent based on $CO_2$ solubility [4], $CO_2/CH_4$ selectivity [12-15], and energy consumption [16-18]. Liu et al. [4] and Nascimento et al. [7] also considered environmental and engineering properties of ionic liquids as toxicity, viscosity and density. Finally, Zeng et al. [5] published a detailed review on recent advances on ionic-liquid-based materials including pure ionic liquids, ionic-liquid-based solvents and ionic-liquid-based membranes from molecular to engineering viewpoints.

In this work, an original procedure is proposed to assess sustainability of ionic-liquid-based systems for $CO_2$ capture. Based on available data from public sources, a multiplecriteria analysis is introduced to evaluate three different decarbonisation processes: two and multiple stage ionic liquids absorption and methyldiethanolamine absorption according to qualitative and quantitative metrics that consider environmental, economic and social aspects. These metrics were aggregated into a single indicator called Sustainability Degree which allows

classifying process alternatives according to their sustainability, the largest the Sustainability Degree, the more sustainable the process is.

## PROCESS DESCRIPTION

The present work assessed sustainability of the two process alternatives for $CO_2$ removal from shale gas using ionic liquid (IL), proposed by Liu et al. [4]. Both processes were compared with a conventional amine-based $CO_2$ absorption [4], which is considered the benchmark process for $CO_2$ capture. Following ILs screening procedure - according to their $CO_2$ solubility, selectivity of $CO_2$ over $CH_4$, viscosity and toxicity, Liu et al. [4] selected [Bmim] [$NTf_2$] as the optimal solvent for $CO_2$ absorption and compared it with methyldiethanolamine (MDEA).

In the three absorption processes, the gas is fed from the bottom of the absorber (60 bar and 20ºC) in countercurrent with the solvent. The purified gas is released at the top of the column while the $CO_2$ rich solvent leaves the bottom and follows to regeneration. In the ionic liquid absorption process, the regeneration of the solvent occurs in flash vessels. In the first process configuration, a two-stage solvent regeneration (Figure 1), the $CO_2$-rich ionic liquid goes to the first expansion vessel (15 bar and 25ºC) to recover light hydrocarbons and, in a second flash vessel (1 bar and 27ºC) $CO_2$ is removed under slight temperature increase and pressure reduction. In the second configuration, a multiple-stage solvent regeneration (Figure 2), the regeneration of the ionic liquid occurs in multiple stages, i.e., the $CO_2$-rich solvent undergoes gradual pressure reduction through four flashes in series (55 bar, 40 bar, 30 bar and 0.4 bar); (all at 25ºC). Finally, in the absorption process with methyldiethanolamine, MDEA (Figure 3), solvent is regenerated in a stripping column, where chemical bonding between the solute and the solvent molecules are broken.

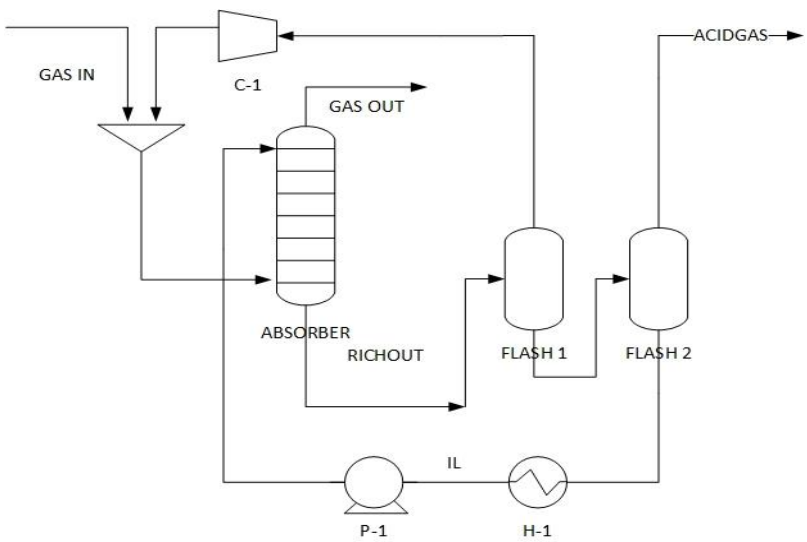


Figure 1. Flowsheet of $CO_2$ capture process: ionic liquid absorption with two-stage solvent regeneration process. Adapted from Liu et al. [4].

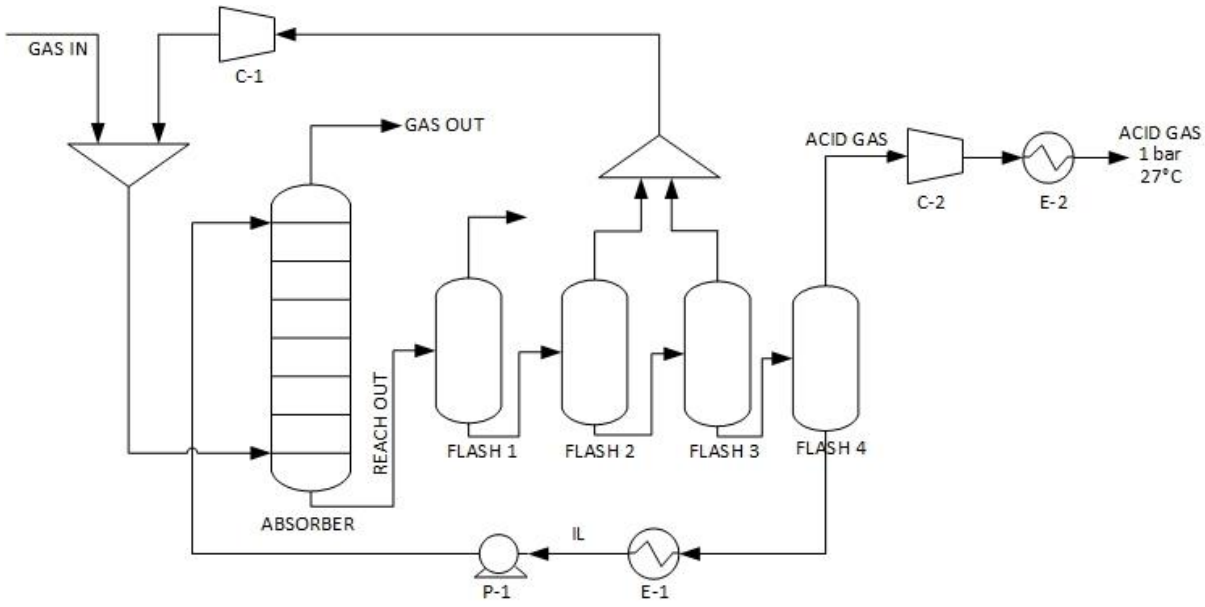


Figure 2. Flowsheet of $CO_2$ capture process: ionic liquid absorption with a multiple-stage regeneration. Adapted from Liu et al. [4].

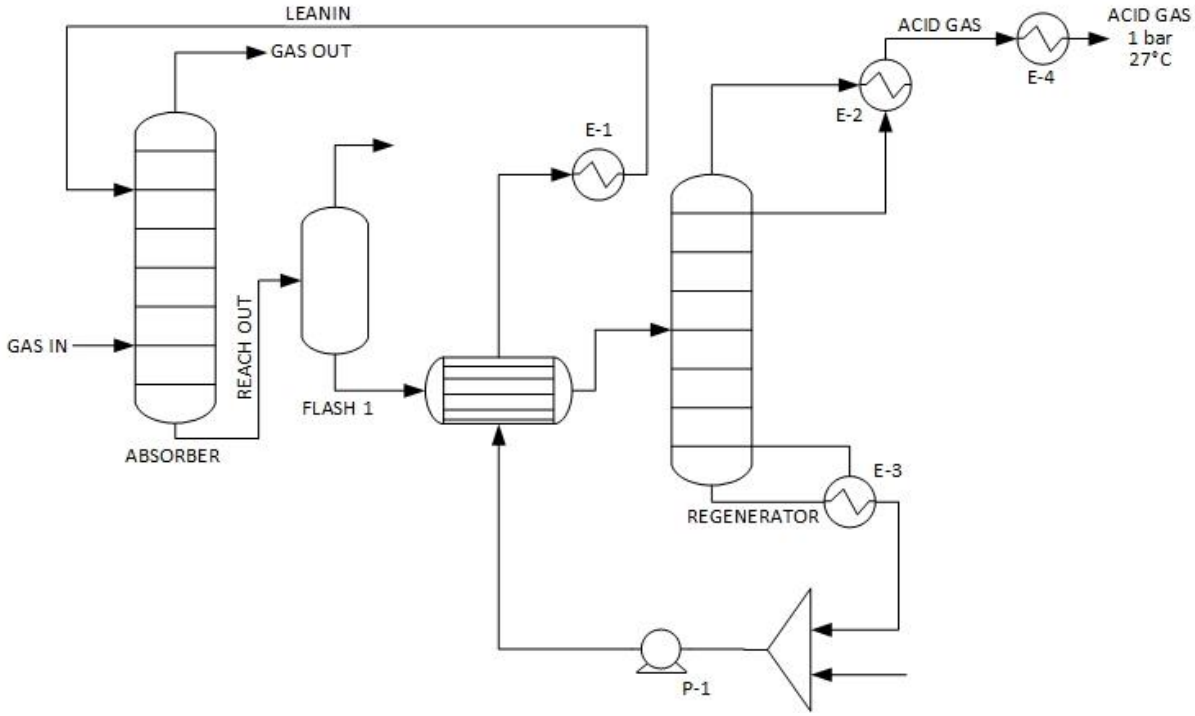


Figure 3. Flowsheet of $CO_2$ capture process: methyldiethanolamine absorption with regeneration in a stripper column. Adapted from Liu et al. [4].

The multiple-stage IL process proposed by Liu et al. [4] does not perform the same service of the two-stage IL and MDEA alternatives (both producing $CO_2$ at 1 bar), and required a compression of the acid gas from 0,4 to 1 bar. Furthermore, the multiple-stage IL processes were modified to produce the acid gas with same temperature as the two-stage IL alternative (27$^{o}$C). The modifications rendered irrelevant the analysis of the downstream acid gas (stream

ACIDGAS in Figures 1, 2 and 3) processing for being identical to each other. Hence, a cooler was added in the MDEA process to lower the temperature from 70.19 ºC (value provided by Liu et al. [4]) to 27 ºC.

## METHODOLOGY

Process configurations, with respective mass and energy balances, presented by Liu et al. [4], are used to assess sustainability of $CO_2$ capture processes employing ionic liquid as solvent, based on adaptation of the multiplecriteria sustainability analysis proposed by Araújo et al. [19]. This method consists in scoring process alternatives according to qualitative indicators supported by heuristic principles, dependent on expert judgment, and quantitative metrics, based on environmental, economic and social performance indicators, resulting in a one-dimensional indicator called Sustainability Degree (SD).

### Green Design Criteria and Sustainability Metrics

A set of ad hoc principles (qualitative) and sustainability metrics (quantitative), considering environmental, economic and social aspects are defined to assess sustainability of three process alternatives: (1) IL with two-stage regeneration, (2) IL with multiple-stage regeneration, and (3) classic MDEA absorption process. The quantitative metrics presented in Table 1 are established based on performance indicators adequate to the absorption process and defined in a way that the smallest the value, the greenest the alternative.

Table 1. Sustainability Metrics

| Dimension | Metric[a] | Definition |
|---|---|---|
| Environmental | Hydrocarbon Losses (HCL) | $HCL = 1 - \eta_{CH_4}$ |
| | Solvent Intensity (SI) | $SI = Kg\ Solvent/Kg\ CO_2$ |
| | Energy Intensity (EI)[b] | $EI = KW_e/Kg\ CO_2$ |
| Economic | Life Cycle Cost (LCC)[c] | $LCC = \frac{CAPEX + t * OPEX}{t * AP}$ ($\$/t\ CO_2$) |
| | Temperature Swing[d] | $\Delta T_{abs-reg} = T_{absorption} - T_{regeneration}$ (K) |
| Social | Toxicity | LD50[e] (g/Kg) |
| | Corrosivity | m/year |
| | Explosiveness | % vol air |

[a] Metrics were defined based on Refs. [7, 19, 23].
[b] Thermal energy is converted in electrical energy to calculate kWe (conversion efficiency assumed as 0,384) .
[c] *CAPEX* = Capital Expenditure, *OPEX* = Operational Expenditure, *AP* = Annual Production (t), *t* = operation life-time (assumed as 15 years).
[d] Temperature difference between absorption and desorption operations ($\Delta T_{abs-reg}$).
[e] LD50 is the amount of a material, given all at once, which causes the death of 50% (one half) of a group of test animals

The qualitative metrics (*Green Design Criteria, GDC*) are chosen from heuristics criteria such as the Twelve Principles of Green Chemistry (PGC) [20], the Twelve Principles of Green Engineering (PGE) [21] and the Nine Principles of Green Engineering defined at the Sandestin Conference (PSD) [22], according to their suitability to the evaluated processes, as shown in Table 2.

Table 2. Heuristic Criteria

| Green Design Criteria (GDC) | Sources | Compliance Factor |
|---|---|---|
| GDC 1. Prevention: Green processes strive to prevent waste rather than to treat it. | PGC 1. Prevention<br>PGE 2. Prevention instead of treatment<br>PSD 6. Strive to prevent waste | Solvent loss for evaporation |
| GDC 2. Design for Separation: Separation and purification operations should be designed to minimize energy consumption and materials use. If possible, they should be conducted at ambient temperature and pressure. | PGC 6. Design for energy efficiency<br>PGE 3. Design for separation<br>PSD 5. Minimize depletion of natural resources | Energy required for regeneration |
| GDC 3. Design for Reuse: Green processes must be designed for performance in a commercial "afterlife." | PGE 11. Design for commercial "afterlife" | Number of cycles of solvent use |
| GDC 4. Maximize Mass Efficiency: Green processes must be designed to maximize mass efficiency. | PGE 4. Maximize efficiency<br>PSD 5. Minimize depletion of natural resources | $CH_4/CO_2$ selectivity |
| GDC 5. Maximize Energy Efficiency: Green processes must be designed to maximize energy efficiency. | PGC 6. Design for energy efficiency<br>PGE 4. Maximize efficiency<br>PSD 5. Minimize depletion of natural resources | Total energy consumption |
| GDC 6. Maximize Space Efficiency: Green processes must be designed to minimize the space required. | PGE 4. Maximize efficiency<br>PSD 5. Minimize depletion of natural resources | Footprint |
| CDC 7. Integrate Flows: Green processes must be designed to include integration with available energy and materials flows. | PGE 10. Integrate material and energy flows | Temperature swing between absorption and regeneration |
| GDC 8. Less Hazardous Flows: All materials and energy inputs and outputs must be as inherently non-hazardous as possible. | PGC 3. Less hazardous chemical syntheses<br>PGE 1. Inherent rather than circumstantial<br>PSD 4. All material and energy inputs and outputs as inherently safe and benign as possible | Safety of flows (energy, raw materials, etc.) |
| GDC 9. Safer Auxiliary Materials: The use of auxiliary materials must be as inherently non-hazardous as possible and be made unnecessary whenever possible. | PGC 5. Safer solvents and auxiliaries<br>PGE 1. Inherent rather than circumstantial<br>PSD 4. All material and energy inputs and outputs as inherently safe and benign as possible | Solvent toxicity |
| GDC 10. Communities engagement: Green processes must be designed to engage communities and stakeholders in the development of engineering solutions. | PSD 9. Engage communities and stakeholders in the development of engineering solutions. | Technology readiness level (TRL |

**Multiplecriteria Sustainability Analysis**

This work adapts the multiplecriteria analysis proposed by Araújo et al. [19] to evaluate sustainability of $CO_2$ absorption process alternatives. The procedure combines heuristic rules and quantitative metrics into a single sustainability indicator (Sustainability Degree, SD). The methodology consists in:

- Scoring process alternatives according to the Green Design Criteria (GDC's);
- Scoring process alternatives according to quantitative Metrics (M's);
- Computing the Severity Matrix (SM) and the Severity Contribution Matrix (SC);
- Computing the Critical Factor (CF) and the Sustainability Degree (SD).

*Scoring process alternatives according to the GDC:* Process alternatives are scored based on the authors' judgment according to the Green Design Criteria (GDC's) as follows:

- 1 = High compliance with a given GDC;
- 3 = Average compliance with a given GDC;
- 9 = Low compliance with a given GDC;

*Scoring process alternatives according to quantitative metrics:* Computed quantitative metrics are normalized and then scored in order to establish the same basis for calculating quantitative and qualitative criteria. Sustainability metrics are normalized as shown in Equation 1 (Nascimento et al. [7]), so that the smallest the normalized metric, the more sustainable the process alternative is.

$$NM_{i,j} = \left(M_{i,j} - M_{i,min}\right)/\left(M_{i,max} - M_{i,min}\right) \tag{1}$$

where $NM_{i,j}$ is the $i^{th}$ normalized metric (i = 1, ... *nm*), referring to the $j^{th}$ process (j = 1, ... *np*), *nm* is the number of quantitative metrics and *np* is the number of processes evaluated, $M_{i,min}$ and $M_{i,max}$ are the minimum and maximum values of the $i^{th}$ metric. Normalized metrics were scored as follows:

- 1 (Good performance), for $NM_{i,j} = 0$;
- 3 (Average performance), for $0{,}5 \geq NM_{i,j} > 0$;
- 9 (Poor performance), for $1 \geq NM_{i,j} > 0{,}5$;

*Computing Severity Matrix and Severity Contribution Matrix:* Given matrix GDCS (Green Design Criteria Scores), with the scores assigned according to the GDC's, and vector PWV (Policy Weight Vector) used to weight GDC's and establish decision-making priorities, matrix GDCI (Green Design Criteria Index) can be calculated as shown in Equation 2. For equivalent weights, each element of the vector PWV is equal to 1/*nc*, where *nc* is the number of heuristic criteria.

$$\mathrm{GDCI} = \mathrm{GDCS} \times \mathrm{PWV} \tag{2}$$

where

$$GDCS = \begin{bmatrix} gdcs_{1,1} & gdcs_{1,2} & \dots & gdcs_{1,n_c} \\ gdcs_{2,1} & gdcs_{2,2} & \dots & gdcs_{2,n_c} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ gdcs_{n_p,1} & gdcs_{n_p,2} & \dots & gdcs_{n_p,n_c} \end{bmatrix} \quad , \quad PWV = \begin{bmatrix} w_1 \\ \dots \\ w_{n_c} \end{bmatrix}$$

GDCI vector can be described as an indicator of how critical a process is for the environment [20]. Therefore, the Severity Matrix (SM) is formed by the sustainability metrics intensified by the average of heuristic criteria

vector (GDCI). Hence, to calculate SM it is necessary to multiply GDCI by a unit vector to form a matrix with nm columns, according to Equation 3.

$$\mathrm{MGDCI} = \mathrm{GDCI}_{np\times 1} \times [1\ 1 \dots 1]_{1\times nm} = \begin{bmatrix} gdci_1 & gdci_1 & \dots & gdci_1 \\ gdci_2 & gdci_2 & \dots & gdci_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ gdci_{n_p} & gdci_{n_p} & \dots & gdci_{n_p} \end{bmatrix}_{np\times nm} \quad (3)$$

The Severity Matrix is given by Equation 4.

$$\mathrm{SM} = \mathrm{MGDCI}.* \mathrm{NMS} \quad (4)$$

where $NMS_{i,j}$ is the score assigned to the normalized metric ($NM_{i,j}$). To evaluate the contribution of each metric to the overall severity of process alternatives, the Severity Contribution Matrix (SC) is defined according to Equation 5:

$$SC = 100 * \begin{bmatrix} \frac{sm_{1,1}}{\sum_1^{n_m} sm_{1,j}} & \frac{sm_{1,2}}{\sum_1^{n_m} sm_{1,j}} & \dots & \frac{sm_{1,nm}}{\sum_1^{n_m} sm_{1,j}} \\ \frac{sm_{2,1}}{\sum_1^{n_m} sm_{2,j}} & \frac{sm_{2,2}}{\sum_1^{n_m} sm_{2,j}} & \dots & \frac{sm_{2,nm}}{\sum_1^{n_m} sm_{2,j}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{sm_{np,1}}{\sum_1^{n_m} sm_{np,j}} & \frac{sm_{np,2}}{\sum_1^{n_m} sm_{np,j}} & \dots & \frac{sm_{np,nm}}{\sum_1^{n_m} sm_{np,j}} \end{bmatrix} \quad (5)$$

where $sm_{i,j}$ are the elements of Severity Matrix (SM).

<u>*Computing Critical Factor and Sustainability Degree*</u>: The Severity Matrix presents the environmental performance of process alternatives as severities intensified by the heuristic criteria [20]. In order to establish a single sustainability indicator that combines heuristic criteria and sustainability metrics to support decision making, Critical Factor (*CF*) is defined according to Equation 6. Furthermore, to give the same emphasis to environmental, economic and social dimensions, vector W is defined in a way that the sum of the weights of each dimension is equivalent to one.

$$CF = \mathrm{GDCI}_{np\times 1}.* \left(\mathrm{NMS}_{np\times nm} \times \mathrm{W}\right) \quad (6)$$

In vector *CF*, the higher the element, the less sustainable the alternative is. To propose an indicator which the higher the value the more sustainable the process alternative, Sustainable Degree is defined according to Equation 7 where $\boldsymbol{cf_{ref}}$ is the critical factor of reference that corresponds to the critical factor of the sector base process, in this case $CO_2$ absorption with MDEA.

$$SD\ (\%) = \begin{bmatrix} cf_{ref}/CF_1 \\ \dots \\ cf_{ref}/CF_{np} \end{bmatrix} \quad (7)$$

## RESULTS

A multiplecriteria analysis is proposed to assess sustainability of three process alternatives: (1) two-stage IL, (2) multiple-stage IL, and (3) MDEA. The scores assigned to each alternative according to the Green Design Criteria are presented in Figure 4.

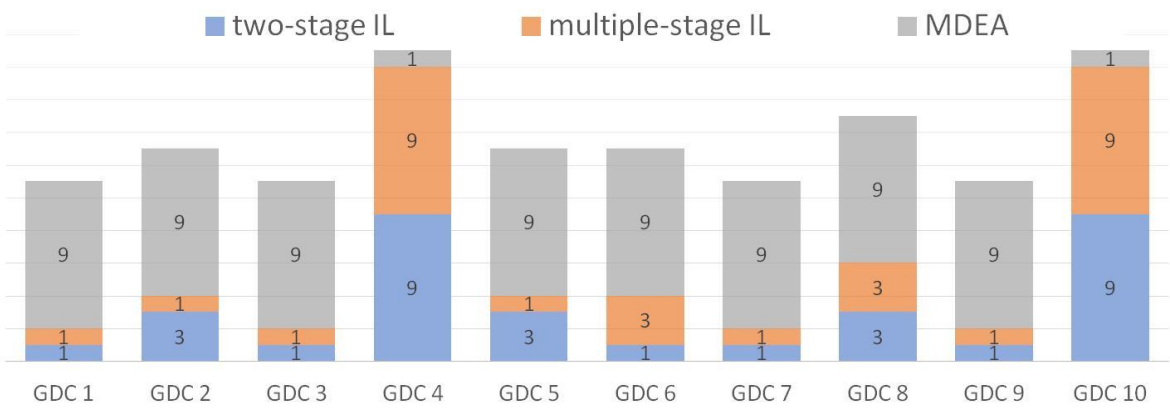


Figure 4: Compliance of process alternatives with Green Design Criteria (GDC) presented in Table 2.

It can be observed that ionic-liquid-based alternatives differ in GDC 2, GDC 5 and GDC 6. GDC 2 informs compliance to the principle *design for separation*, which score is attributed according to the energy required for the regeneration process (the higher the energy intensity, the lower the compliance and, thus, the higher the GDC 2 value). Liu et al. [4] showed that multiple-stage IL flash process results in lower energy consumption for regeneration. The compression of its acid gas didn't change this scenario. Hence, multiple-stage IL presents a higher compliance with GDC 2 (score = 1) than two-stage IL (score = 3). The same happens to total energy consumption, evaluated by GDC 5. Multiple-stage IL process shows a greater reduction in total energy consumption than two-stage IL when compared to MDEA process; so multiple-stage IL presents a higher compliance with GDC 5 (score = 1) than two-stage IL (score = 3). Multiple-stage IL requires a larger footprint than two-stage IL process due to its three additional vessels, which causes a lower compliance with GDC 6 (*space efficiency*).

Compared to ionic-liquid-based alternatives, amine-based absorption (MDEA) presents the worst performance for all GDC's except GDC 4 and GDC 10. GDC 4 assesses *mass efficiency*. As reported by Liu et al. [4], selectivity of $CO_2$ over $CH_4$ is lower for ionic liquids than for amines, which means that MDEA has higher compliance with GDC 4 than two-stage IL and multiple-stage IL processes. Also, amine-based processes are mature technologies, commercially operational, while ionic-liquid-based configurations are still in basic principles [24]. Hence, there is more community engagement for MDEA, so that compliance with GDC 10 is higher for MDEA.

Computed sustainability metrics are presented in Table 3. Values were calculated from data available on public sources. Similar to qualitative indicators, the lower its value the greenest the alternative is.

Table 3. Computed Sustainability Metrics

| Dimension | Metric (unit) | Process | | |
|---|---|---|---|---|
| | | two-stage IL | multiple-stage IL | MDEA |
| Environmental | Hydrocarbon Losses[a] (dimensionless) | 0.0268 | 0.0469 | 0.0007 |
| | Solvent Intensity[a] (kg Solvent/kg $CO_2$) | 115.47 | 78.57 | 9.96 |
| | Energy Intensity[a] ($kW_e$/kg $CO_2$) | 0.24 | 0.15 | 0.43 |
| Economic | Life Cycle Cost[a] ($/t $CO_2$) | 81 | 84 | 93 |
| | Temperature Swing[a] (K) | 7 | 5 | 63.2 |
| Social | Toxicity[b] (g/kg) | 54.5 | 54.5 | 300 |
| | Corrosivity[b] (m/y) | 0.000011 | 0.000011 | 2.43 |
| | Explosiveness[b] (% vol air) | Not explosive | Not explosive | 0.9-8.4 |

[a] Metrics calculated based on mass and energy balances provided in [4]. LCC detailed in Appendix A.
[b] Metrics calculated based on data available in Refs [25 and 26, 27 and 28, 29 and 30] respectively.

Hydrocarbon Losses (HCL) and Solvent Intensity (SI) indicates that MDEA process is the best alternative while Energy Intensity (EI) and Temperature Swing ($\Delta T_{abs-reg}$) indicate multiple-stage IL process as the greenest alternative and Life Cycle Cost (LCC) indicates that two-stage IL process is the greenest alternative. Toxicity, Corrosivity and Explosiveness indicates both IL-based systems as the most sustainable alternatives.

Figure 5 displays the scores assigned to each process alternative based on normalized metrics according to sustainability dimensions. Considering the environmental aspect, MDEA is the greenest alternative as it entails a lower $CH_4$ loss and requires a lower quantity of solvent. Two-stage IL process configuration presents the best performance in the economic dimension due to its lower Life Cycle Cost (LCC). Finally, both two-stage IL and multiple-stage IL processes have the best performance in the social dimension as ionic liquids are safer solvents than amines. Therefore, considering only individual metrics, it is not possible to identify the most sustainable configuration, so a multiplecriteria analysis is required to support decision making.

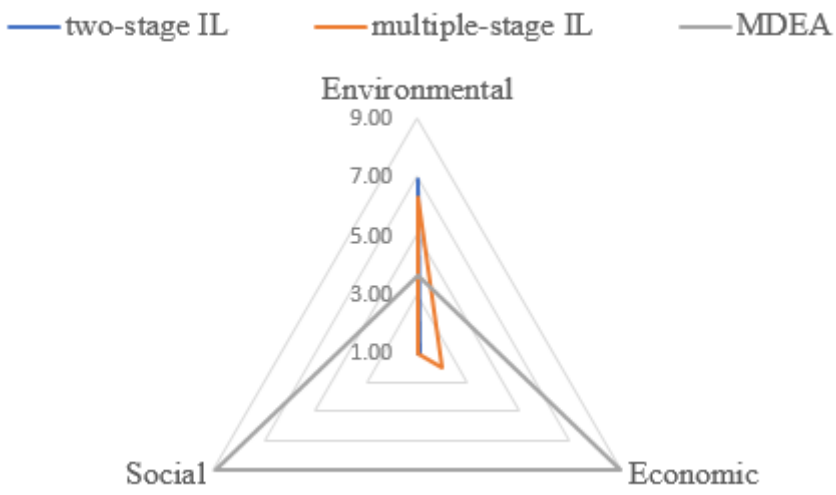


Figure 5: Process alternatives performance according to sustainability dimensions.

Scores for GDC's (GDCS) and normalized quantitative metrics (NMS) were combined into Severity Matrix (SM) resulting in matrix SC, CF and SD.

$$SM = \begin{bmatrix} 28.8 & 28.8 & 9.6 & 3.2 & 3.2 & 3.2 & 3.2 & 3.2 \\ 27.0 & 27.0 & 3.0 & 9.0 & 3.0 & 3.0 & 3.0 & 3.0 \\ 7.4 & 7.4 & 66.6 & 66.6 & 66.6 & 66.6 & 66.6 & 66.6 \end{bmatrix}$$

The Severity Contribution matrix (SC) is presented in Figure 6. For IL-based processes, the most important contribution to severity are HCL and SI while for MDEA configuration this factors improve sustainability. It can be observed also that for MDEA all the other factors have the same influence on severity. When comparing IL-based configurations, it can be inferred that EI is responsible for reducing two-stage IL sustainability while LCC is responsible for reducing multiple-stage IL sustainability.

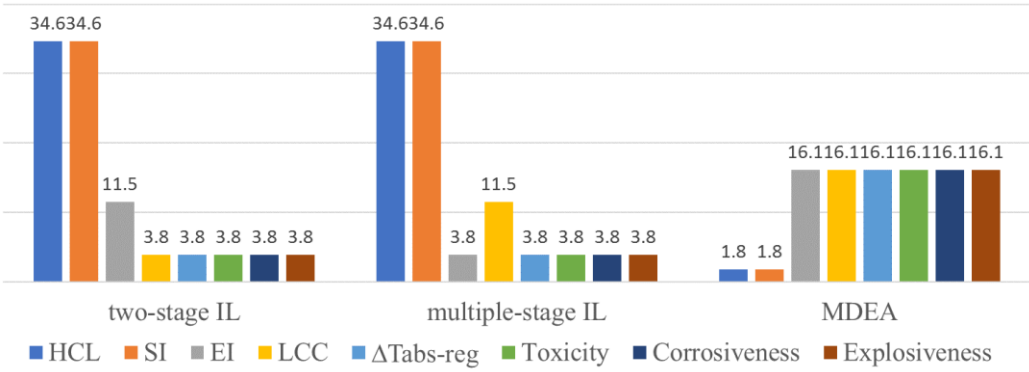


Figure 6: Severity Contribution.

Critical Factor and Sustainability Degree indicate that the single- and multiple-stage IL absorption processes are the most sustainable alternatives (nearly the same score) for $CO_2$ capture.

$$CF = \begin{bmatrix} 28.5440 \\ 27.7800 \\ 159.3960 \end{bmatrix}$$

$$SD = \begin{bmatrix} 5{,}5842 \\ 5{,}7378 \\ 1{,}0000 \end{bmatrix}$$

As the difference between Sustainability Degree of IL-based processes is insignificant, their sustainability are equivalent. However, it can be easily noticed that IL-based systems are more sustainable than amine-based systems as they have lower energy consumption, lower life cycle cost and they are safer solvents. Multiple-stage IL absorption could be evaluated as more sustainable than two-stage IL absorption alternative by Liu [4] results, which showed its energy consumption lower than the two-stage IL alternative (which influences not only Energy Intensity (EI) but also Life Cycle Cost (LCC)). However, as a compressor and a heat exchanger were added (to compare the processes on equal grounds), this work showed LCC for multiple-stage IL process to be higher than for two-stage IL process, which decreased multiple-stage sustainability.

## CONCLUSION

This work presents a sustainability analysis of ionic-liquid-based absorption processes for $CO_2$ capture. Two IL-based configurations (two-stage IL and multiple-stage IL) are evaluated in caparison with amine-based absorption (MDEA). According to the Sustainability Degree, an index that combines heuristic criteria - based on expert judgment – and sustainability metrics – calculated from available public sources, multiple-stage IL is the most sustainable alternative to $CO_2$ capture. Severity Contribution allows identifying which metrics most influence Severity Matrix and consequently the Sustainability Degree. It can be observed that Energy Consumption is clearly the factor that contrasts multiple-stage IL and two-stage IL. It is relevant to note that the multiple-stage IL process proposed by Liu et al. [4] does not perform the same service of the two-stage IL and MDEA alternatives (both producing $CO_2$ at 1 bar). Introducing a compressor to produce $CO_2$ at 1 bar increase Energy Consumption (OPEX) and capital expenditure (CAPEX), significantly impacting LCC and hence decreasing its Sustainability Degree, which makes the Sustainability Degree of both IL-based processes almost identical. Lastly, MDEA is less sustainable than IL-based processes in all factors except Hydrocarbon Losses (HCL) and Solvent Intensity (SI).

## ACKNOWLEDGEMENT
J.L. de Medeiros and O.Q.F. Araújo acknowledge financial support from CNPq-Brazil, PETROBRAS S.A. and ANP-Brazil.

## NOMENCLATURE
CAPEX – Capital Expenditure
CF – Critical Factor
$cf_{ref}$ – Critical Factor of Reference
$CH_4$ – Methane
$CO_2$ – Carbon Dioxide
EI – Energy Intensity
GDC – Green Design Criteria
GDCI – Green Design Criteria Index
GDCS – Green Design Criteria Scores
HCL – Hydrocarbon Losses
IL – Ionic Liquid
ILS – Ionic Liquid Scrubbing
LCC – Life Cycle Cost
M's – Quantitative Metrics
MAS – Monoethanolamine Aqueous Scrubbing
MDEA – Methyldiethanolamine
NMS – Normalized Metrics Scores
OPEX – Operational Expenditure
PGC – Twelve Principles of Green Chemistry
PGE – Twelve Principles of Green Engineering
PSD – Nine Principles of Green Engineering defined at the Sandestin Conference
PWS – Pressured Water Scrubbing
SC – Severity Contribution Matrix

SD – Sustainability Degree
SI – Solvent Intensity
SM – Severity Matrix

**REFERENCES**


1. Figueroa, J. D., Fout T., Plasynski, S., McIlvried H., Srivastava R. D., Advances in $CO_2$ capture technology -the U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, Vol. 2, No. 1, pp 9-20, 2008.
2. Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J. L., Carbon capture and storage technologies: present scenario and drivers of innovation, *Current Opinion in Chemical Engineering*, Vol. 17, pp 22-34, 2017.
3. Huang, Y., Zhang, X., Zhang, X., Dong, H., Zhang, S., Thermodynamic Modeling and Assessment of Ionic Liquid-Based $CO_2$ Capture Processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 29, pp 11805-11817, 2014.
4. Liu, X., Huang, Y., Zhao, Y., Gani, R., Zhang, X., Zhang, S., Ionic Liquid Design and Process Simulation for Decarbonisation of Shale Gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, No. 20, pp 5931-5944, 2016.
5. Zeng, S., Zhang, X., Bai, L., Zhang, X., Wang, H., Wang, J., Bao, D., Li, M., Liu, X., Zhang S., Ionic-Liquid-Based CO2 Capture Systems: Structure, Interaction and Process, *Chemical Reviews*, Vol. 117, No. 14, pp 9625-9673, 2017.
6. Earle, M. J., Seddon, K. R., Ionic liquids. Green solvents for the future, *Pure and applied chemistry*, Vol. 72, No. 7, pp 1391-1398, 2000.
7. Nascimento, M. V. C., Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J.L., Screening of Ionic Liquids as Solvents for CO2 Post-Combustion Capture - Dub2017_0553. In: *12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, SDEWES Conference*, 2017, Dubrovnik. Proceedings of the 12th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. SDEWES Conference. Zagreb: Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, pp 1-22, 2017.
8. Shiflett, M. B., Drew, D. W., Cantini, R. A., Yokozeki, A., Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, *Energy & Fuels*, Vol. 24, No. 10, pp5781-5789, 2010.
9. Basha, O. M., Keller, M. J., Luebke, D. R., Resnik, K. P., Morsi,B. I., Development of a Conceptual Process for Selective $CO_2$ Capture from Fuel Gas Streams using [hmim][Tf2N] Ionic Liquid as a Physical Solvent, *Energy Fuels*, Vol. 27, pp 3905−3917, 2013.
10. Valencia-Marquez, D., Flores-Tlacuahuac, A., Ricardez-Sandoval, L., Technoeconomic and Dynamical Analysis of a $CO_2$ Capture Pilot-Scale Plant Using Ionic Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 45, pp 11360-11370, 2015.
11. Xu, Y., Huang, Y., Wu, B., Zhang, X., Zhang, S., Biogas Upgrading Technologies: Energetic Analysis and Environmental Impact Assessment, *Chin. J. Chem. Eng*. Vol. 23, 247−254, 2015.
12. Ramdin, M., Amplianitis, A., Bazhenov, S., Volkov, A., Volkov, V., Vlugt, T. J. H., de Loos, T. W. d., Solubility of $CO_2$ and $CH_4$ in Ionic Liquids: Ideal $CO_2/CH_4$ Selectivity, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 40, pp 15427−15435, 2014.
13. Ramdin, M., Amplianitis, A., de Loos, T. W., Vlugt, T. J. H., Solubility of $CO_2/CH_4$ Gas Mixtures in Ionic Liquids, *Fluid Phase Equilib*., Vol. 375, pp 134−142, 2014.
14. Ramdin, M., Balaji, S. P., Vicent-Luna, J. M., Gutiérrez-Sevillano, J. J., Calero, S., de Loos, T. W., Vlugt, T. J. H., Solubility of the Precombustion Gases $CO_2$, $CH_4$, CO, $H_2$, $N_2$, and $H_2S$ in the Ionic Liquid [Bmim][Tf2N] from Monte Carlo Simulations, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 118, No. 41, pp 23599−23604, 2014.
15. Mortazavi-Manesh, S., Satyro, M. A., Marriott, R. A., Screening Ionic Liquids as Candidates for Separation of Acid Gases: Solubility of Hydrogen Sulfide, Methane, and Ethane, *AIChE J*., Vol. 59, No. 8, pp 2993−3005, 2013.
16. Zhang, Y., Ji, X., Xie, Y., Lu, X., Screening of conventional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation, *Applied Energy*, Vol. 162, pp 1160-1170, 2016.
17. Xie, Y., Zhang Y., Lu, X., Ji, X., Energy consumption analysis for $CO_2$ separation using imidazolium-based ionic liquids, *Applied Energy*, Vol. 136, pp 325-335, 2014.
18. Xie, Y., Ma, C., Lu, X., Ji, X., Evaluation of imidazolium-based ionic liquids for biogas upgrading, *Applied Energy*, Vol. 175, pp 69-81, 2014.

19. Araújo, O. Q. F., de Medeiros, J. L., Yokoyama, L., Morgado, C. R. V., Metrics for sustainability analysis of post-combustion abatement of $CO_2$ emissions: Microalgae mediated routes and CCS (carbon capture and storage), *Energy*, Vol. 92, pp 556-568, 2015.
20. Anastas P.T., Warner J.C., *Green chemistry: theory and practice*, New York: Oxford University Press, 1998.
21. Anastas P.T., Zimmerman J.B., Design through the twelve principles of green engineering, *Environ Sci Technol*, Vol. 37, No. 5, pp 94Aand101A, 2003.
22. Abraham M.A., Nguyen N., Green engineering: defining the principles e results from the San Destin Conference, *Environ Prog*, Vol. 22, No. 4, pp 233-236, 2003.
23. Jensen, N., Coll, N., Gani, R., An integrated computer-aided system for generation and evaluation of sustainable process alternatives, *Clean Techn Environ Policy*, Vol. 5, 2003. pp 209-235.
24. Almeida, P. C., Araújo, O. Q. F., Medeiros, J. L., Managing offshore drill cuttings waste for improved sustainability, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 165, pp 143-156, 2017.
25. Chemical, L. F. 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide. http://www.lookchem.com/msds/18156/174899-83-3_1-Butyl-3 methylimidazolium-bis-trifluoromethylsul.html.
26. Hantsman. Thecnical Bulletin. http://www.huntsman.com/performance_products/MediaLibrary/a_MC348531CFA3EA9A2E040EBCD2B6B7B06/Products_MC348531D0B9FA9A2E040EBCD2B6B7B06/Amines_MC348531D0BECA9A2E040EBCD2B6B7B06/Alkylalkanolamines_MC348531D0C39A9A2E040EBCD2B6B7B06/files/mdea.pdf.
27. Arenas, M.F., Reddy, R.G., Corrosion of steel in ionic liquids., *Journal Of Mining And Metallurgy*, Section B: Metallurgy, Vol. 39, No. 1-2, pp 81-91, 2003.
28. Eustaquio-Rincón, R., Rebolledo-Libreros, M. E., Trejo, A., Molnar, R. Corrosion in Aqueous Solution of Two Alkanolamines with $CO_2$ and $H_2S$: N-Methyldiethanolamine + Diethanolamine at 393 K. Industrial & Engineering Chemistry Research, [s.l.], v. 47, n. 14, p.4726-4735, jul. 2008. American Chemical Society (ACS). http://dx.doi.org/10.1021/ie071557r.
29. Merck. Safety Data Sheet, 2014. http://www.merckperformancematerials.com/merckppf/detailRequest?unit=CHEM&owner=MDA&productNo=494092&docType=MSD&source=GDS&language=EN&country=MT&docId,=/mda/chemicals/msds/enMT/494092_SDS_MT_EN.PDF.
30. ICSC: 1600. N-Methyl-Diethanolamine. 2005. http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=1600.
31. Wiesberg, I. L. Produção de Metanol via Hidrogenação de $CO_2$ ou Bireforma de Gás Natural: Análise Técnica, Energética, Econômica e Ambiental, MSc. Chem. Eng. Dept., Federal University of Rio de Janeiro, 2016.

**Appendix A. Life Cycle Cost Assessment**

| | two-stage IL | multiple-stage IL | MDEA |
|---|---|---|---|
| CAPEX ($) | 4,070,000 | 5,770,000 | 1,880,000 |
| OPEX ($/y) | 3,099,730 | 3,032,130 | 3,601,720 |
| AP (t) | 624000 | 612000 | 602400 |
| Cost due to corrosion losses[a] | 0 | 0 | 0.568 |
| LCC ($/t) | 81.03 | 83.74 | 93.37 |

[a] Value from Ref. [31]