



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CLARA VILELA WEIKERT

**SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM SOLVENTE
VERDE – EUTÉTICO PROFUNDO (DES) E DE SOLVENTES
CONVENCIONAIS PARA A REMOÇÃO DOS GASES ÁCIDOS CO₂ E
H₂S DE CORRENTES DE GÁS NATURAL**

**SIMULATION AND EVALUATION OF THE PERFORMANCE OF A
GREEN SOLVENT – DEEP EUTETIC (DES) AND CONVENTIONAL
SOLVENTS FOR THE REMOVAL OF ACID GASES CO₂ AND H₂S
FROM NATURAL GAS STREAMS**

CAMPINAS - SP

2021

CLARA VILELA WEIKERT

SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM SOLVENTE VERDE –
EUTÉTICO PROFUNDO (DES) E DE SOLVENTES CONVENCIONAIS PARA A
REMOÇÃO DOS GASES ÁCIDOS CO₂ E H₂S DE CORRENTES DE GÁS NATURAL

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

Este trabalho corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Clara Vilela Weikert, e orientada pela Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel

CAMPINAS- SP

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

W429s Weikert, Clara Vilela, 1994-
Simulação e avaliação do desempenho de um solvente verde - Eutético Profundo (DES) e de solventes convencionais para a remoção dos gases ácidos CO₂ e H₂S de correntes de gás natural / Clara Vilela Weikert. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Absorção. 2. Aspen Plus. 3. Solventes orgânicos. 4. Solvents. 5. Solventes eutéticos profundos. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Simulation and evaluation of the performance of a green solvent - Deep Eutetic (DES) and conventional solvents for the removal of acid gases CO₂ and H₂S from natural gas streams

Palavras-chave em inglês:

Absorption

Aspen Plus

Organic solvents

Solvents

Deep eutetic solvents

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende

Delba Nisi Cosme Melo

Data de defesa: 14-12-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-9134-0083>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0875194684071602>

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna CLARA VILELA WEIKERT, aprovada em 14 de dezembro de 2021 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel - Presidente e Orientadora

FEQ/UNICAMP

Videoconferência

Dra. Mylene Cristina Alves Ferreira Rezende

Universidade Federal de Uberlândia

Videoconferência

Dra. Delba Nisi Cosme Melo

Faculdade Pitágoras Anhanguera de Jundiá

Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

*Às minhas vovós Neuza e Quequeta, com todo o meu
amor, carinho e gratidão.*

(Dedico)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e à Nossa Senhora por me iluminarem, me protegerem e me darem forças em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais Márcia e Mário por todo amor, carinho e por sempre me apoiarem e incentivarem em todas as minhas decisões e momentos da minha vida.

Ao Luiz Guilherme, por todo carinho, amor e por estar sempre do meu lado me dando forças e me incentivando.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Regina, pela atenção, ensinamentos e confiança demonstradas ao longo do tempo.

Aos meus queridos avós que, mesmo não estando mais presentes, sinto em minha vida me protegendo e guiando.

À toda minha família e amigos pelo carinho e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) pelo apoio, de modo especial à Michelli e à Larissa, pelo carinho, amizade e por estarem sempre dispostas a me ajudar.

À UNICAMP pela oportunidade de realização desse aprimoramento profissional e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES pelo auxílio financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Nos últimos anos, o aumento da demanda global de energia resultou no aumento da produção e consumo de gás natural em todo o mundo. O principal problema desse tipo de indústria está relacionado à presença de gases ácidos no gás natural extraído dos campos de produção. A presença de CO₂ e H₂S no gás natural gera sérios problemas ambientais, operacionais e econômicos e, por isso, a remoção destes é de extrema importância. O processo de absorção é o mais utilizado e recomendado para a remoção dos gases ácidos do gás natural e é realizado a partir de solventes químicos e físicos, como a Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG), Carbonato de Propileno (Propylene Carbonate - PC) e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP). Esses solventes convencionais apresentam inúmeras vantagens operacionais, entretanto, são desfavoráveis do ponto de vista ambiental. Visando contornar essa questão foram criados os solventes verdes e, dentre eles, os solventes eutéticos profundos (Deep Eutectic Solvents - DES). Os estudos dos solventes DES's para a captura de gases ácidos se encontram em ascensão, porém ainda são escassos, principalmente para a remoção do gás ácido H₂S. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar e comparar, via simulação e por meio de análises de sensibilidade e econômicas, o desempenho do solvente DES formado por um mol de cloreto de colina com dois mols de ureia (ChCl/ureia (1:2)) e dos diferentes solventes convencionais (MEA, DEA, DEPG, PC e NMP) em processos de tratamento de quatro correntes de gás natural, os quais envolvem a remoção somente de CO₂ em intermediária e alta concentrações, somente de H₂S e simultânea de CO₂ e H₂S. Para a remoção somente de CO₂ da corrente de gás natural 1, somente de H₂S da corrente de gás natural 3 e simultânea de CO₂ e H₂S da corrente de gás natural 4, a solução aquosa de DEA foi a que apresentou o menor valor de custo anual total (TAC), quando comparado aos demais solventes avaliados e, por isso, foi considerado o solvente mais vantajoso em termos econômicos, para esses processos específicos. Para a remoção de altas concentrações de CO₂ da corrente de gás natural 2, o solvente que se apresentou mais viável economicamente foi o PC. Apesar do solvente DES ChCl/ureia (1:2) não apresentar o menor valor de TAC nos processos analisados, foi o mais vantajoso do ponto de vista ambiental visto que não apresenta perdas de solvente durante o processo. Além disso, o DES ChCl/ureia (1:2) apresentou um valor de TAC próximo ao da solução aquosa de MEA no tratamento da corrente de gás natural 1 e foi mais vantajoso, em termos econômicos, que o DEPG para o processo de remoção somente de H₂S, se apresentando como uma possível opção para substituir esses solventes em processos semelhantes aos analisados nesse trabalho.

Palavras-chave: Absorção. *Aspen Plus*. Adoçamento. Solventes Verdes. Solventes Eutéticos Profundos (DES). Análise de Sensibilidade. Análise Econômica.

ABSTRACT

In recent years, the increasing global energy demand has resulted in increased production and consumption of natural gas around the world. The main problem in this type of industry is related to the presence of acid gases in natural gas extracted from production fields. The presence of CO₂ and H₂S in natural gas generates serious environmental, operational, and economic problems and, therefore, their removal is extremely important. The absorption process is the most used and recommended for the removal of acid gases from natural gas and is carried out using chemical and physical solvents, such as Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Polyethylene Glycol Dimethyl Ether (DEPG), Propylene Carbonate (Propylene Carbonate - PC) and N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP). These conventional solvents have numerous operational advantages, however, they are unfavorable from an environmental point of view. To get around this issue, green solvents were created and, among them, deep eutectic solvents (Deep Eutectic Solvents - DES). Studies of DESs solvents for the capture of acid gases are on the rise, but they are still scarce, especially for the removal of acid gas H₂S. In this context, the present work aimed to evaluate and to compare, via simulation and through sensitivity and economic analyses, the performance of the DES solvent formed by one mole of choline chloride with two moles of urea (ChCl/urea (1:2)) and of different conventional solvents (MEA, DEA, DEPG, PC e NMP) in four natural gas streams, which involve the removal of only CO₂ in intermediate and high concentrations, only H₂S and simultaneous removal of CO₂ and H₂S. For the removal of only CO₂ from natural gas stream 1, only H₂S from natural gas stream 3 and simultaneous CO₂ and H₂S from natural gas stream 4, the aqueous DEA solution had the lowest annual cost value total (TAC), when compared to the other solvents evaluated and, therefore, it was considered the most advantageous solvent in economic terms for these specific processes. For the removal of high concentrations of CO₂ from the natural gas stream 2, the solvent that was economically more viable was PC. Although the DES ChCl/urea (1:2) solvent did not present the lowest TAC value in the analyzed processes, it was the most advantageous from an environmental point of view since it does not present solvent losses during the process. Furthermore, DES ChCl/urea (1:2) had a TAC value close to that of the aqueous solution of MEA in the treatment of natural gas stream 1 and was more advantageous, in economic terms, than DEPG for the removal process only H₂S, presenting itself as a possible option to replace these solvents in processes like those analyzed in this work.

Keywords: Absorption. *Aspen Plus*. Sweetening. Green solvents. Deep Eutectic Solvents (DES). Sensitivity analysis. Economic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Concentração atmosférica de CO ₂ em partes por milhão (ppm).....	28
Figura 2-Consumo de combustíveis fósseis no mundo em tetrawatt hora.....	29
Figura 3-Emissões de CO ₂ por diferentes fontes no mundo em bilhões de toneladas.....	29
Figura 4-Diagrama de fases do solvente DES Cloreto de colina com ureia na razão 1:2	45
Figura 5-Comparação entre os dados de viscosidade do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Chemat <i>et al.</i> (2016), os dados simulados por Haider <i>et al.</i> (2019) e os dados gerados neste trabalho	74
Figura 6-Comparação entre os dados de capacidade calorífica do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Leron e Li (2012), os dados simulados por Haider <i>et al.</i> (2019) e os dados gerados neste trabalho	74
Figura 7-Comparação entre os dados de densidade do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Chemat <i>et al.</i> (2014), os dados simulados por Haider <i>et al.</i> (2019) e os dados gerados neste trabalho	75
Figura 8-Comparação entre os dados de superfície de tensão do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Ma <i>et al.</i> (2018), os dados simulados por Haider <i>et al.</i> (2019) e os dados gerados neste trabalho.....	75
Figura 9-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Leron <i>et al.</i> (2013) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/CO ₂ nas temperaturas de (A) 30 °C e (B) 40 °C	78
Figura 10-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Liu <i>et al.</i> (2019) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/H ₂ S nas temperaturas de (A) 40 °C e (B) 50 °C.....	78
Figura 11-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Xie <i>et al.</i> (2016) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/CH ₄ nas temperaturas de (A) 35 °C e (B) 45 °C	79
Figura 12-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Xie <i>et al.</i> (2016) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/N ₂ nas temperaturas de (A) 35 °C e (B) 45 °C.....	79

Figura 13-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Peng <i>et al.</i> (2017) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/H ₂ O na pressão de 1 atm	80
Figura 14-Comparação entre os dados obtidos experimentalmente por Leron <i>et al.</i> (2013) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico NRTL-RK para o par ClCh:U/CO ₂ nas temperaturas de (A) 30 °C e (B) 40 °C	81
Figura 15-Comparação entre os dados obtidos experimentalmente por Liu <i>et al.</i> (2019) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico NRTL-RK para o par ClCh:U/H ₂ S nas temperaturas (A) 40 °C e (B) 50 °C	81
Figura 16-Comparação entre os dados simulados por Maia (2018), os dados obtidos experimentalmente por Mantor <i>et al.</i> (1982) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico PC-SAFT para o par PC/CO ₂ nas temperaturas de (A) 26,7 °C e (B) 37,8 °C.....	83
Figura 17-Comparação entre os dados obtidos experimentalmente por Murrieta-Guevara <i>et al.</i> (1988) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico PC-SAFT para o par PC/H ₂ S nas temperaturas de (A) 25 °C e (B) 50 °C	84
Figura 18-Esquema do processo de absorção completo para as soluções aquosas de aminas.	89
Figura 19-Análise de sensibilidade da concentração mássica de MEA e razão L/G em função da fração molar de CO ₂ para a corrente de Gás 1	90
Figura 20-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo em função da fração molar de CO ₂ , para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA.....	91
Figura 21-Análise quanto à pressão de operação da coluna de regeneração para a solução aquosa de MEA	92
Figura 22-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA	94
Figura 23-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA.....	95
Figura 24-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA	95

Figura 25-Análise de sensibilidade da concentração mássica de DEA e razão L/G para a corrente de Gás 1	98
Figura 26-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo em função da fração molar de CO ₂ , para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA	99
Figura 27-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA.....	100
Figura 28-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA	101
Figura 29-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA.....	101
Figura 30-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 1 utilizando o solvente físico DEPG	104
Figura 31-Esquema do processo completo de absorção de CO ₂ utilizando solventes físicos	106
Figura 32-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo em função da fração molar de CO ₂ para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2).....	109
Figura 33-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna absorvedora do processo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2).....	110
Figura 34-Análise de sensibilidade da pressão de operação do vaso <i>flash</i> 2 do processo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)	112
Figura 35-Esquema do processo completo de absorção do gás CO ₂ pelo solvente DES ChCl/ureia (1:2).....	113
Figura 36-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento do gás natural 1.	116
Figura 37-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando o solvente físico DEPG	121
Figura 38-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando o solvente físico PC	122

Figura 39-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando o solvente físico NMP.....	122
Figura 40-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)	125
Figura 41-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna absorvedora do processo para a corrente de Gás 2 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2).....	126
Figura 42-Análise de sensibilidade da pressão de operação do vaso <i>flash</i> 2 do processo para a corrente de Gás 2 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)	127
Figura 43-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento do gás natural 2.	129
Figura 44-Análise de sensibilidade da concentração mássica de MEA e razão L/G para a corrente de Gás 3	133
Figura 45-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA	134
Figura 46-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA	135
Figura 47-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA.....	136
Figura 48-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA	136
Figura 49-Análise de sensibilidade da concentração mássica de DEA e razão L/G para a corrente de Gás 3	138
Figura 50-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA.....	139
Figura 51-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA.....	140
Figura 52-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA	141

Figura 53-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA.....	141
Figura 54-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente físico DEPG, em escala logarítmica	144
Figura 55-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG	146
Figura 56-Análise de sensibilidade da razão de refluxo da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG.....	146
Figura 57-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente na coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG.....	147
Figura 58-Esquema do processo completo de absorção pelo físico DEPG para correntes de gás natural contendo H ₂ S na composição	148
Figura 59 -Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) em escala logarítmica.....	151
Figura 60-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna absorvedora do processo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2).....	152
Figura 61-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2).....	154
Figura 62-Análise de sensibilidade da razão de refluxo da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2)	154
Figura 63-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2).....	155
Figura 64-Esquema do processo completo de absorção do solvente DES ChCl/ureia (1:2) para sistemas que apresentam a remoção de H ₂ S.....	156
Figura 65-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento da corrente de gás natural 3.....	158

Figura 66-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento da corrente de gás natural 4.....	163
---	-----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Comparação entre os principais métodos utilizados para a remoção de gases ácidos do gás natural.....	32
Tabela 2-Principais características das aminas primárias, secundárias e terciárias.....	36
Tabela 3-Vantagens e desvantagens dos solventes químicos.....	36
Tabela 4-Vantagens e desvantagens dos solventes físicos.....	40
Tabela 5-Trabalhos de solventes DES com H ₂ S	49
Tabela 6-Simulação de Processos utilizando solventes convencionais químicos e físicos para tratamento de gases	52
Tabela 7-Trabalhos de simulação de Processos utilizando solventes eutéticos profundos para tratamento de correntes de gases	56
Tabela 8-Propriedades escalares do solvente DES (ChCl/ureia (1:2)) inseridas no simulador Aspen Plus.....	59
Tabela 9-Equacionamento e constantes das propriedades dependentes da temperatura do solvente DES (ChCl/ureia (1:2)) inseridas no simulador Aspen Plus	59
Tabela 10-Solventes selecionados para as correntes de gás natural	61
Tabela 11-Composições das correntes hipotéticas de gás natural	64
Tabela 12-Solventes selecionados para as correntes de gás natural	65
Tabela 13-Parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade das colunas de absorção	67
Tabela 14-Etapa de recuperação de cada tipo de processo	68
Tabela 15-Parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade das colunas de recuperação ...	69
Tabela 16-Equações de projeto utilizada para os cálculos de custo de cada equipamento.....	70
Tabela 17-Preço das utilidades utilizadas nesse trabalho	72
Tabela 18-Coefficientes obtidos por regressão para os parâmetros de interação binário HENRY para o solvente DES.....	77

Tabela 19-Coeficientes obtidos por regressão para os parâmetros de interação binário NRTL para o solvente DES.....	77
Tabela 20-Coeficientes obtidos por regressão para os parâmetros de interação binário para os solventes físicos PC, NMP e DEPG	82
Tabela 21-Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 1	85
Tabela 22-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora nos processos utilizando solventes químicos para o Gás 1	86
Tabela 23-Faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna absorvedora nos processos utilizando solventes químicos para o Gás 1	87
Tabela 24-Faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna de regeneração nos processos utilizando solventes químicos para o Gás 1.....	88
Tabela 25-Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 1 utilizando a solução aquosa de MEA.....	93
Tabela 26-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de MEA para o tratamento da corrente de Gás 1	96
Tabela 27-Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 1 utilizando a solução aquosa de DEA	100
Tabela 28-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de DEA para o tratamento da corrente de Gás 1	102
Tabela 29-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente físico DEPG para o Gás 1	103
Tabela 30-Resumo do processo completo de absorção com o solvente físico DEPG para o tratamento da corrente de Gás 1	107
Tabela 31- Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 1	108
Tabela 32- Resumo do processo completo de absorção com o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 1.....	113

Tabela 33-Parâmetros obtidos para os processos completos para cada solvente avaliado na corrente de gás natural 1.....	115
Tabela 34- Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 2.....	119
Tabela 35-Processo utilizando o solvente físico DEPG para o Gás 1	120
Tabela 36-Parâmetros das análises dos processos completos de absorção para os solventes físico DEPG, PC e NMP para o Gás 2	123
Tabela 37- Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 1	124
Tabela 38-Resumo do processo completo de absorção com o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 2.....	128
Tabela 39-Parâmetros obtidos para os processos completos para cada solvente avaliado na corrente de gás natural 2.....	129
Tabela 40-Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 3	131
Tabela 41-Condições iniciais e faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna de absorção nos processos utilizando solventes químicos para a corrente de gás natural 3	132
Tabela 42-Faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna de regeneração nos processos utilizando solventes químicos para a corrente de gás natural 3..	132
Tabela 43-Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando a solução aquosa de MEA	135
Tabela 44-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de MEA para o tratamento da corrente de Gás 3	137
Tabela 45- Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando a solução aquosa de DEA	140
Tabela 46-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de DEA para o tratamento da corrente de Gás 3	142

Tabela 47-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente físico DEPG para o Gás 3	143
Tabela 48-Condições iniciais e faixas avaliadas na análise de sensibilidade da coluna de recuperação para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG	145
Tabela 49-Resumo do processo completo de absorção com o solvente DEPG para o tratamento da corrente de Gás 3.....	148
Tabela 50-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 3	150
Tabela 51-Condições iniciais e faixas avaliadas na análise de sensibilidade da coluna de recuperação para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG	153
Tabela 52-Resumo do processo completo de absorção com o solvente DES- ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 3.....	156
Tabela 53-Parâmetros obtidos para os processos completos para cada solvente avaliado na corrente de gás natural 3.....	157
Tabela 54-Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 4	160
Tabela 55-Parâmetros selecionados para as colunas de absorção e de recuperação dos solventes para o tratamento da corrente de gás 4.....	161
Tabela 56-Resumo dos processos completos de absorção dos solventes para o tratamento da corrente de Gás 4	162
Tabela 57-Propriedades críticas dos componentes puros	180
Tabela 58-Fatores de pressão por equipamento e por pressão	180

LISTA DE SIMBOLOS

C_p	Capacidade calorífica (J/(mol.K))
D	Diâmetro (m)
ΔH	Entalpia de vaporização (J/mol)
F_P	Fator de pressão
L	Altura (m)
\overline{M}	Massa molar (mg/mol)
N_{total}	Número de estágios da coluna
η	Viscosidade (mPa.s)
σ	Tensão superficial (N/m)
Pot	Potência (kW)
P_c	Pressão crítica (atm)
P_v	Pressão de vapor (bar)
ρ_G	Densidade do gás (kg/m ³)
ρ_L	Densidades do líquido (kg/m ³)
T	Temperatura (°C)
T_c	Temperatura crítica (°C)
U	Coefficiente de transferência de calor (kW/ (K.m ²))
μ_g	Viscosidade da fase gasosa (kg/m.s)
V_g	Vazão volumétrica do gás (m ³ /s)
\bar{V}	Volume molar (cm ³ /mol)
ω	Fator acêntrico
Z_c	Fator de compressibilidade crítica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
1.1 INTRODUÇÃO.....	23
1.2 OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivo Geral.....	25
1.2.2 Objetivos Específicos	25
1.3 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO	26
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL	27
2.2 GÁS NATURAL.....	30
2.3 PROCESSO DE ABSORÇÃO	33
2.4 SOLVENTES.....	34
2.4.1 Solventes químicos.....	35
2.4.1.1 <i>Reações envolvidas nos processos com solventes químicos</i>	38
2.4.2 Solventes Físicos	39
2.4.3 Solventes “Verdes”	41
2.4.3.1 <i>Solventes Eutéticos Profundos (DES)</i>	44
2.4.3.1.1 DES para captura de CO ₂	47
2.4.3.1.2 DES para captura de H ₂ S.....	49
2.5 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS	51
2.5.1 Simulação com Solventes Químicos e Físicos.....	52
2.5.2 Simulação com Solventes Eutéticos Profundos (DES)	54
2.6 CONCLUSÃO QUANTO À REVISÃO DA LITERATURA	56
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA .	58
3.1 INSERÇÃO DO SOLVENTE DES NO SIMULADOR ASPEN PLUS	58
3.2 MODELAGEM DOS SISTEMAS	60
3.2.1 Modelo de equilíbrio	60
3.2.2 Modelos termodinâmicos	61
3.2.2.1 <i>Parâmetros binários dos modelos termodinâmicos</i>	62
3.2.2.2 <i>Validação dos modelos termodinâmicos</i>	63
3.3 ESTUDO DOS SOLVENTES PARA OS PROCESSOS DE TRATAMENTO DOS GASES.....	63
3.3.1. Análises de Sensibilidade	66
3.3.1.1 <i>Análises de Sensibilidade das colunas absorvedoras</i>	66
3.3.1.2 <i>Análises de Sensibilidade das colunas de recuperação/regeneração</i>	68
3.3.2 Simulações dos processos completos de adoçamento dos gases natural.....	69
3.3.3 Análise Econômica.....	70

3.4 Conclusão do capítulo metodologia para o desenvolvimento do trabalho.....	72
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1 VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS INSERIDOS PARA O SOLVENTE DES	73
4.2 VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS BINÁRIOS E MODELOS TERMODINÂMICOS.....	76
4.2.1 Solvente Eutético Profundo (DES)	76
4.2.2 Solventes Físicos.....	82
4.3 ESTUDO DOS DIFERENTES SOLVENTES PARA OS PROCESSOS DE ABSORÇÃO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GASES ÁCIDOS.....	84
4.3.1 Estudo do desempenho dos solventes para a absorção de somente de CO ₂	85
4.3.1.1 <i>Avaliação da captura de CO₂ de uma corrente contendo 9,2% de CO₂ (Gás 1)</i>	85
4.3.1.1.1 Solventes químicos para o Gás 1.....	86
4.3.1.1.1.1 Solução aquosa de MEA para o Gás 1.....	89
4.3.1.1.1.2 Solução aquosa de DEA para o Gás 1	97
4.3.1.1.2 Solvente físico DEPG para o Gás 1.....	103
4.3.1.1.3 Solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 1.....	107
4.3.1.1.4 Comparação dos solventes para o Gás 1.....	115
4.3.1.2 <i>Avaliação da captura de CO₂ de uma corrente contendo 25% de CO₂ (Gás 2)</i>	119
4.3.1.2.1 Solventes físicos para o Gás 2.....	120
4.3.1.2.2 Solvente DES- ChCl/ureia (1:2) para o Gás 2	124
4.3.1.2.3 Comparação dos solventes para o Gás 2.....	128
4.3.2 Estudo do desempenho dos solventes para a absorção somente de H ₂ S (Gás 3).....	130
4.3.2.1 <i>Solventes químicos para o Gás 3</i>	132
4.3.2.1.1 MEA para o Gás 3	133
4.3.2.1.2 DEA para o Gás 3.....	138
4.3.2.2 Solventes físico DEPG para o Gás 3	142
4.3.2.3 <i>Solvente DES- ChCl/ureia (1:2) para o Gás 3</i>	149
4.3.2.4 <i>Comparação dos solventes para o Gás 3</i>	157
4.3.3 Estudo dos solventes para a absorção simultânea de CO ₂ e H ₂ S (Gás 4).....	159
4.3.4 Conclusões quanto às avaliações dos solventes.....	164
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS...	166
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS	169
ANEXO I	177
ANEXO II	177

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, fatores como o crescimento da população e a maior demanda global por energia resultaram em um aumento significativo de emissão de gases na atmosfera. Esses gases são responsáveis por uma série de problemas, que acarretam sérios impactos para o meio ambiente e para a saúde humana. O dióxido de carbono, CO_2 é considerado um dos principais poluentes e pode ser encontrado em diferentes quantidades e em vários tipos de gases, como por exemplo, no gás natural.

O gás natural tem se destacado como fonte energética natural, principalmente por apresentar uma série de vantagens quando comparado à outras fontes de energia e por ser aplicado em diversos setores. Nos últimos dez anos, a produção e o consumo de gás natural apresentaram um crescimento significativo e, estudos estimam que esse crescimento se mantenha para os próximos anos, sendo necessária a expansão da capacidade de processamento do gás natural em todo o mundo, principalmente no Brasil.

O gás natural é um combustível fóssil, formado principalmente pelos hidrocarbonetos metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e pentano (C_5H_{12}), e algumas impurezas, como o dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que são os chamados gases ácidos. Sua composição pode variar entre diferentes reservatórios e regiões, fazendo com que exista uma grande diversidade de gases com composições variadas de CO_2 e H_2S . A presença de grandes quantidades de gases ácidos no gás natural, além dos problemas ambientais, pode gerar sérios problemas operacionais e econômicos e, por isso, a remoção destes é de extrema importância e vem sendo amplamente estudada nos últimos anos.

O processo de remoção de contaminantes dos gases é chamado de adoçamento (*Sweetening*) e pode ocorrer por meio de diferentes processos, como absorção, adsorção, separação criogênica e permeação com membranas. Na indústria, a absorção é um dos processos mais utilizados para esse tipo de tratamento, e se fundamenta no contato do gás com uma solução absorvedora. A escolha do solvente é considerada uma das principais etapas do projeto de uma coluna de absorção, visto que, influencia diretamente na eficiência da separação, e é relacionada com as quantidades de gases ácidos presentes no gás natural. Atualmente, é encontrada uma grande variedade de solventes para este fim, sendo estes classificados como solventes químicos ou físicos. Os solventes químicos são indicados para processos contendo

baixas concentrações de gases ácidos, enquanto os solventes físicos para processos com altas concentrações. Apesar de serem amplamente utilizados nesses processos e apresentarem inúmeras vantagens, os solventes convencionais apresentam uma série de aspectos que os tornam desfavoráveis do ponto de vista ambiental, como por exemplo, as grandes quantidades de energia necessárias para as suas recuperações, as naturezas não renováveis e não biodegradáveis, além de seus altos valores de toxicidade, volatilidade e inflamabilidade, que permitem uma maior liberação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera devido às suas perdas.

Visando contornar os problemas ambientais dos solventes convencionais, os pesquisadores criaram uma nova classe de solventes: os Solventes Verdes. Os Solventes Verdes estão inseridos dentro dos princípios da Química Verde, que se referem ao desenvolvimento de novos produtos e processos mais sustentáveis. Esse conceito tem ganhado destaque nos últimos anos, devido ao esforço global para se atingir os dezessete objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), implementados na Agenda 2030, sendo que o objetivo de número doze se refere ao consumo e à produção mais sustentáveis, e pode ser atingido por meio da química e solventes verdes.

Os solventes eutéticos são considerados Solventes Verdes e, nos últimos anos, têm sido utilizados em uma grande diversidade de processos, além de serem apontados como promissores e com potencial para serem aplicados em processos de captura de gases. Esses solventes apresentam uma série de propriedades físico-químicas que os tornam “ambientalmente amigáveis”, sendo a principal característica a baixa pressão de vapor, que os torna não voláteis e, conseqüentemente, não contribuem para a emissão de compostos orgânicos voláteis na atmosfera. Devido a esses fatores, os estudos do uso de solventes eutéticos para processos de tratamentos de gases se intensificaram e se encontram em alta nos dias atuais.

Apesar de estarem em evidência, os estudos de solventes eutéticos em processos de tratamento de gases continuam escassos, sendo poucos os que avaliam as variáveis dos processos e em nível industrial. Grande parte dos trabalhos presentes na literatura se concentra na remoção de CO₂ de diferentes gases, e raros abordam o uso desses solventes para a remoção de H₂S. Poucos trabalhos abordam a simulação de solventes eutéticos profundos para processos de adoçamento, visto que, os principais simuladores comerciais, como o simulador Aspen Plus, ainda não apresentam esses solventes em seu banco de dados, sendo necessária então, a realização do processo de modelagem do solvente no simulador, o que é considerado um desafio por muitos autores, devido à ausência de informações sobre as propriedades dos solventes na

literatura. Os trabalhos encontrados mencionam sobre a viabilidade do uso desses solventes para processos e tratamentos de gases.

Nesse contexto, o presente trabalho visa avaliar, por meio de simulação com o simulador *Aspen Plus*® V.10, o desempenho do Solvente Eutético Profundo DES – ChCl/ureia (1:2) e de diferentes solventes convencionais em processos de adoçamento de gás natural, os quais envolvem a remoção somente de CO₂ (em duas concentrações diferentes), somente de H₂S e a remoção simultânea de CO₂ e H₂S.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo avaliar, via simulação no *software Aspen Plus*® V.10, o desempenho do Solvente Eutético Profundo (DES) – ChCl/ureia (1:2) e de diferentes solventes convencionais em processos de adoçamento de gás natural com diferentes concentrações de dióxido de carbono e de sulfeto de hidrogênio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar a inserção e modelagem do solvente Eutético Profundo DES – ChCl/ureia (1:2) no simulador *Aspen Plus*®;
- b) Validar os modelos termodinâmicos selecionados para a simulação dos solventes físicos e DES;
- c) Simular e avaliar, por meio de análises de sensibilidade e econômica, o processo de remoção de CO₂ de uma corrente hipotética de gás natural contendo uma concentração intermediária de CO₂, utilizando os solventes MEA, DEA, DEPG e DES;
- d) Simular e avaliar, por meio de análises de sensibilidade e econômica, o processo de remoção de CO₂ de uma corrente hipotética de gás natural contendo alta concentração de CO₂, utilizando os solventes DEPG, PC, NMP e DES;
- e) Simular e avaliar, por meio de análises de sensibilidade e econômica, o processo de remoção de H₂S de uma corrente hipotética de gás natural, utilizando os solventes MEA, DEA, DEPG e DES;

- f) Simular e avaliar, por meio de análises de sensibilidade e econômica, o processo de remoção de CO₂ e de H₂S de uma corrente hipotética de gás natural contendo utilizando os solventes MEA, DEA, DEPG e DES.

1.3 CONTRIBUIÇÕES DO TRABALHO

Na literatura, os estudos de solventes eutéticos profundos em processos de tratamentos são escassos, sendo que, a maioria desses trabalhos se concentra na remoção de CO₂ de diferentes gases; raros abordam o uso dos DES's para a remoção de H₂S e poucos realizam a modelagem e a simulação destes solventes no simulador Aspen Plus. Nesse contexto, a inserção e modelagem do solvente DES - ChCl/ureia (1:2) no simulador Aspen Plus e as simulações com análises de sensibilidade e econômicas para a remoção somente de CO₂, somente de H₂S e simultânea de CO₂ e H₂S de correntes de gás natural, utilizando o solvente DES, realizadas nesse trabalho, contribuem de forma relevante para a literatura. Além disso, o trabalho contribui com informações sobre a aplicabilidade, com análises de sensibilidades e econômicas, além de um resumo geral dos principais solventes convencionais utilizados nos processos de adoçamento de gás natural.

Do ponto de vista ambiental, o presente trabalho, contribui de forma direta para que se possa alcançar o Objetivo 12 de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030. O uso do solvente verde DES no processo de tratamento de gás natural contribui para a redução da emissão de compostos voláteis na atmosfera e torna o processo de adoçamento sustentável e responsável, assim como almeja a ODS 12. Como as estimativas de consumo e produção de gás natural para os próximos anos são altas, tornar o processo de tratamento destes gases “mais sustentáveis e verdes” é de extrema urgência.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo será apresentada a revisão da literatura realizada para a elaboração desse trabalho. Serão abordados os principais tópicos que envolvem a problemática ambiental, o gás natural e seu contexto no cenário atual, o processo de absorção com solventes convencionais e com os novos solventes verdes, e o papel da simulação de processos em tratamentos de gases utilizando o processo de absorção.

2.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

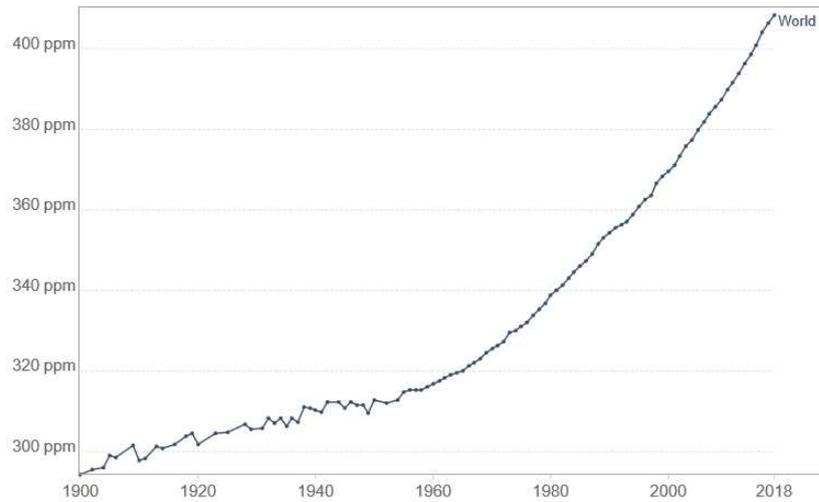
Nas últimas décadas, fatores como o aumento da população humana, das atividades industriais e dos avanços tecnológicos contribuíram de forma direta para o aumento da poluição ambiental, principalmente do ar. Atualmente, as principais fontes antrópicas de emissão de gases na atmosfera são as queimadas, os automóveis, a agricultura e as atividades industriais, principalmente as de geração de energia (OMS, 2018).

A poluição do ar é responsável por causar impactos no clima, no setor de energia, na produção de alimentos e, principalmente, na saúde da população (SEDDON *et al.*, 2019). Estudos apontam que as partículas presentes no ar podem reduzir em até 25% o rendimento dos processos de geração de energia solar (BERGIN *et al.*, 2017), além de afetar o processo de fotossíntese das culturas, causando danos no setor de alimentos. A emissão de gases também favorece o efeito estufa e com isso o aumento da temperatura global, alterando o ciclo da água, aumentando os níveis dos oceanos e causando sérios problemas de saúde para a população (SEDDON *et al.*, 2019). Dentre os diferentes impactos causados por esse tipo de poluição, os mais preocupantes são os relacionados à saúde da população. Segundo dados da Organização Mundial da Saúde - OMS, anualmente, a poluição atmosférica é responsável pela morte de 7 milhões de pessoas, e que cerca de 90% da população respira ar considerado poluído (OMS, 2018). A poluição do ar é responsável por uma série de doenças e problemas, sendo os principais problemas de coração, câncer de pulmão e doenças respiratórias, como a asma (HANSEN *et al.*, 2016; BONTINCK *et al.*, 2020; GLENCROSS *et al.*, 2020; SCHIKOWSKI; HÜLS, 2020).

Os principais gases responsáveis pela poluição do ar e, conseqüentemente, pelo efeito estufa, são o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO₂), os óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃), os óxidos de nitrogênio (NO_x), os hidrocarbonetos, os materiais particulados (MP), o gás fluorídrico (HF), a amônia (NH₃) e o gás sulfídrico (H₂S) (BRAGA *et al.*, 2005). Dentre

estes, o CO₂ foi o gás que mais contribuiu para o efeito estufa nos últimos anos, sendo responsável por 74,4% das emissões totais (ANP, 2021). Os valores de concentração atmosférica de CO₂ em partes por milhão (ppm), representados na Figura 1, indicam um aumento contínuo da emissão desse gás na atmosfera nos últimos anos.

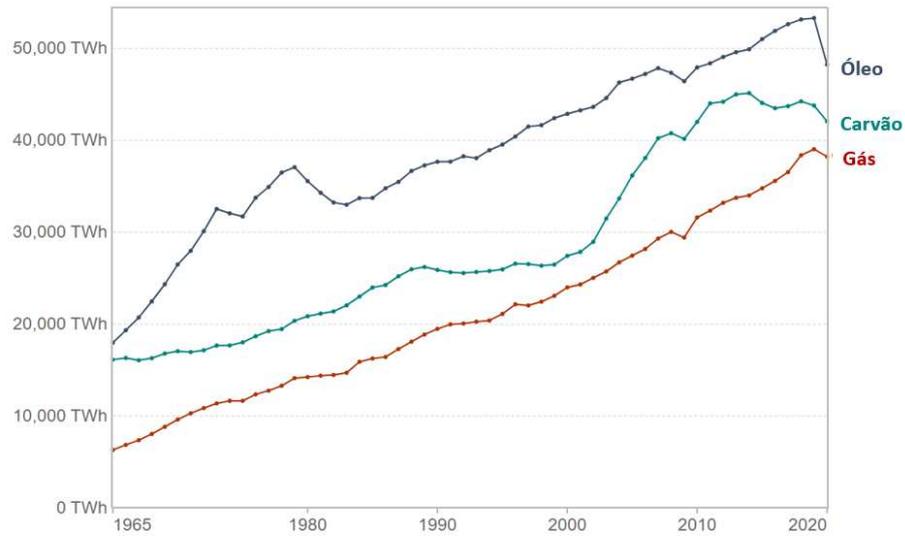
Figura 1-Concentração atmosférica de CO₂ em partes por milhão (ppm)



Fonte: *Our World in Data*, 2020a

As emissões de CO₂ na atmosfera são decorrentes de diversos setores, como os de energia, transporte, indústria, resíduos e agricultura. Parte das emissões associadas aos setores de energia e indústria são provenientes da queima dos diferentes tipos de combustíveis fósseis. Na Figura 2 são apresentados os combustíveis fósseis mais utilizados e o crescimento do consumo destes nos últimos anos.

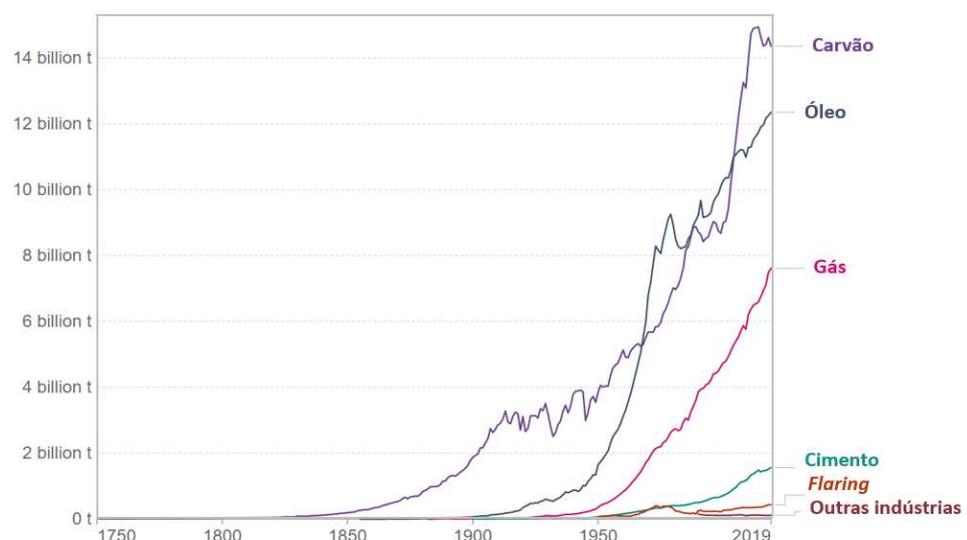
Figura 2-Consumo de combustíveis fósseis no mundo em tetrawatt hora



Fonte: Adaptado de *Our World in Data*, 2020b

Os combustíveis fósseis apresentam um papel fundamental no setor energético do mundo e influenciam diretamente nos avanços tecnológicos, econômicas e sociais. Entretanto, a queima destes combustíveis é responsável pela emissão de grandes quantidades de SO_2 , NO_2 e, principalmente, de CO_2 na atmosfera, como pode ser observado pela Figura 3.

Figura 3-Emissões de CO_2 por diferentes fontes no mundo em bilhões de toneladas



Fonte: Adaptado de *Our World in Data*, 2020c

Dentre os principais combustíveis fósseis utilizados, o gás natural se destaca por emitir uma menor quantidade de gases na atmosfera, quando comparado ao carvão e ao óleo e, devido a isso, é comumente considerado como um “combustível fóssil ambiental” e se apresenta como uma fonte energética promissora para os próximos anos.

2.2 GÁS NATURAL

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- ANP (2021), o gás natural pode ser definido como um combustível fóssil gasoso, em condições atmosféricas e composto principalmente pelos hidrocarbonetos metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e pentano (C_5H_{12}).

Segundo informações presentes em relatórios de energia, a produção e o consumo de gás natural apresentaram um crescimento significativo nos últimos 10 anos (ANP, 2021; EIA, 2020). Atualmente, o gás natural é a segunda maior fonte de energia elétrica em todo o mundo e este valor tende a aumentar cada vez mais, devido à substituição do carvão como matriz elétrica (*Our world in data*, 2020b). Dados também apontam que até 2040 a demanda por energia mundial continuará a crescer de forma significativa e, nesse cenário, o gás natural se apresenta, cada vez mais, como uma fonte energética promissora. Estudos indicam que, até 2035, mais de 70% do crescimento da demanda de energia mundial será suprido pela combinação do gás natural com energia renovável. Além disso, para os próximos vinte anos, é estimado que mais de 40% do crescimento da demanda de energia seja representado pelo gás natural (EPE, 2020). Segundo dados apresentados no Plano Nacional de Energia 2050, realizado pela Empresa de Pesquisa Energética- EPE (2020), é estimado que em 2050, o aproveitamento do gás natural alcance 220 milhões de m^3/dia , sendo necessária uma expansão da capacidade de processamento do gás natural no Brasil.

O aumento significativo do consumo de gás natural, observado nos últimos anos e previsto para os próximos, ocorreu, principalmente, pelo fato desse gás se destacar como fonte energética natural e apresentar uma série de vantagens quando comparado às outras fontes de energia, como baixas impurezas, combustão menos poluidora, menor produção de gases do efeito estufa, além de ser considerado mais acessível e confiável (ENERGY API, 2020). Além de fins energéticos, o gás natural também se aplica a diversos setores. Na indústria do petróleo, o gás natural substitui produtos e também é injetado em reservatórios para aumentar a recuperação do petróleo. Na indústria petroquímica é utilizado para a produção de metanol, enquanto na indústria de fertilizantes, para a produção de amônia e ureia. Também pode ser

usado para substituição do gás liquefeito do petróleo (GLP), do álcool e da gasolina (ANP, 2021).

O gás natural é formado a partir da fossilização de restos de plantas e animais, que se acumularam em camadas nas superfícies da terra e nos oceanos e, com o tempo, foram submersas por areias e rochas (EIA, 2019). Segundo Rojey *et al.* (1997), a degradação da matéria orgânica, para se formar o gás natural, pode ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes: os biogênicos e os termogênicos, sendo o primeiro formado por meio da ação das bactérias em baixas temperaturas e profundidades, e o segundo pela degradação da matéria orgânica em regiões mais profundas, sob altas pressões e temperaturas. Os hidrocarbonetos formados migram e se acumulam em diferentes tipos de “rochas reservatórios”, que variam em função das suas propriedades geológicas, como por exemplo porosidade e permeabilidade. As “rochas reservatórios” convencionais são formadas por carbonatos e arenitos, e nelas o gás natural pode ser encontrado puro ou em presença de petróleo, sendo chamado de gás não associado e gás associado, respectivamente. A extração desses gases ocorre de maneira fácil e barata, por meio de técnicas convencionais (MOKHATAB *et al.*, 2019).

O gás natural é composto por uma mistura de hidrocarbonetos, sendo os principais: metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e pentano (C_5H_{12}). Além desses, é também formado por não hidrocarbonetos, como o dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S), considerados gases ácidos, além de outras impurezas (ANP, 2021). As propriedades, composições e componentes do gás natural variam entre os diferentes tipos de reservatórios (rochas reservatórios) e regiões, fazendo com que exista uma variedade de gases com diferentes composições e componentes.

A presença de impurezas e gases ácidos no gás natural gera uma série de problemas, como a liberação de gases do efeito estufa, aumento da perda de energia, corrosões nas tubulações e equipamentos, além de problemas de saúde na população (CAO; BIAN, 2019). Os gases que possuem composições indesejadas de CO_2 e H_2S são chamados de azedos ou ácidos, enquanto os que se apresentam livres desses, são denominados gases doces. Os gases ácidos podem se apresentar em diferentes situações e concentrações nas correntes de gás azedo, podendo existir apenas um dos contaminantes, o CO_2 ou H_2S , ou ambos (MAIA, 2018).

A composição ideal para o gás natural varia de acordo com a sua finalidade e país. No Brasil, a regulamentação da qualidade do gás natural é estabelecida pela Agência Nacional do Petróleo – ANP, a qual define a Resolução ANP n° 16/2008, que apresenta as especificações para comercialização e uso no país e determina uma composição máxima de 3% mol para o CO_2 e 13 mg/m^3 de H_2S no Nordeste, e 10 mg/m^3 (aproximadamente 5×10^{-5} % mol) nas demais

regiões (ANP, 2021), e por isso, o gás natural deve ser submetido a tratamentos, chamados de adoçamento, para a remoção desses gases ácidos. Atualmente, diferentes tipos de processos estão disponíveis para o processo de remoção, dentre eles, permeação com membranas (BAZHENOV; BILDYUKEVICH; VOLKOV, 2018), adsorção em sólidos (PATEL; BYUN; YAVUZ, 2017), separação criogênica (SONG *et al.*, 2019) e processos de absorção (ALIFF RADZUAN *et al.*, 2019). A Tabela 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens de cada método utilizado para a remoção de gases ácidos.

Tabela 1-Comparação entre os principais métodos utilizados para a remoção de gases ácidos do gás natural

Método	Vantagens	Desvantagens
Absorção	<ul style="list-style-type: none"> - Vantajoso e econômico para processos com altas vazões de gás - Alta capacidade de remoção de gases ácidos - Baixa perda de CH₄ - Operável em altas temperaturas e pressões - Fácil operação - Alta flexibilidade do processo - Solventes com baixo custo - Grande área de contato devido aos solventes líquidos 	<ul style="list-style-type: none"> - Grande volume de equipamento necessário - Grande consumo energético para a regeneração de aminas - Possível corrosão dos equipamentos devido às aminas - Problemas de inundação, espuma e canalização
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> - Economicamente viável - Baixo consumo energético para recuperação dos adsorventes - Boa capacidade de reutilização do adsorvente 	<ul style="list-style-type: none"> - Perda significativa de CH₄ - Necessidade de pré-tratamento do gás para evitar a redução da área superficial do adsorvente por impurezas - Ocupação dos sítios dos adsorventes por outros gases presentes - Redução da capacidade de remoção dos adsorventes em altas temperaturas
Separação Criogênica	<ul style="list-style-type: none"> - Alta capacidade de remoção em altas concentrações - Uso de agentes químicos de baixo custo - Não ocorre corrosão 	<ul style="list-style-type: none"> - Operação viável a partir de 20% de concentração de CO₂ - Economicamente inviável devido à altos valores de investimento e operação - Grande consumo energético

Permeação com Membranas	<ul style="list-style-type: none"> - Fácil operação e manutenção - Equipamentos reduzidos - Energeticamente viável - Grande área de contato 	<ul style="list-style-type: none"> - Operação a partir de 15 bar - Possibilidade da deposição de partículas na superfície da membrana - Pouco viáveis para processos com altas vazões de gás - Perda significativa de CH₄ - Degradação das membranas em altas temperaturas
-------------------------	---	--

Fonte: SPIGARELLI; KAWATRA, 2013; CERVEIRA, 2016

Como pode-se observar, o processo de permeação com membranas apresenta a vantagem de utilizar equipamentos relativamente menores, quando comparados às torres de absorção convencionais e, por isso, tem chamado atenção, nos últimos anos, para processos *offshore*. Entretanto, esse método apresenta algumas desvantagens, sendo a principal a baixa eficiência para processos que envolvem altas vazões de gás natural (BERNARDES, 2018). Diante disso, o processo de absorção é considerado vantajoso para operações que utilizam altas vazões de gás, e por isso ainda continua sendo amplamente utilizado em instalações de tratamentos nas indústrias (MITRA, 2015; AGHAIE; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2018).

2.3 PROCESSO DE ABSORÇÃO

A absorção é uma operação unitária de separação difusional governada pelo equilíbrio e ocorre a partir do contato de uma mistura gasosa com um líquido absorvedor (solvente), na qual compostos presentes no gás se dissolvem nesse líquido. Quando o processo ocorre de forma inversa, ou seja, a transferência de compostos ocorre do líquido para o gás, a operação é chamada de esgotamento ou dessorção (ROITMAN, 2002). Normalmente, essas operações são utilizadas em conjunto e visam a recuperação e reutilização do solvente líquido utilizado no processo de absorção.

As colunas de absorção apresentam no seu interior os internos, usualmente pratos ou recheios, que são dispositivos responsáveis por aumentar a superfície de contato e garantir a ocorrência das transferências de massa e de energia necessárias entre o gás e o solvente.

Em colunas convencionais, o solvente líquido é adicionado na parte superior da coluna, e escoar sobre o interior dos internos na forma de pequenas gotas ou de filmes finos, enquanto o gás é adicionado na base da coluna e se desloca contracorrente ao líquido (BERNARDES,

2018). Usualmente, o gás natural a ser tratado, adicionado no inferior da coluna, é chamado de gás ácido, enquanto que, o gás natural tratado eliminado no topo da coluna é comumente chamado de gás doce. O mesmo ocorre para a solução absorvedora que, quando inserida no topo da coluna é usualmente chamada de solução pobre, visto a ausência de gases ácidos e, após a absorção, é eliminada na região inferior da coluna com os gases ácidos absorvidos e, por isso, é chamada de solução rica.

A escolha da solução absorvedora e do interno da coluna são consideradas as principais etapas do projeto de uma coluna de absorção, visto que, ambos influenciam diretamente na eficiência da separação. Esse trabalho tem como objetivo principal avaliar diversos tipos de solventes para variadas composições de gás natural, logo, optou-se por utilizar pratos e não avaliar as diferentes opções de internos. A avaliação dos tipos de internos na coluna de absorção está sendo realizada pela aluna de mestrado Larissa Thaís Bruschi, integrante do grupo de pesquisa. Nos próximos tópicos serão apresentadas mais informações sobre os diferentes solventes utilizados em processos de absorção.

2.4 SOLVENTES

Como já mencionado, a determinação da solução absorvedora é um ponto crítico no projeto de uma coluna de absorção, visto que o solvente deve apresentar boa solubilidade do soluto que se deseja remover. Além disso, o solvente deve apresentar alta capacidade de remoção de gases ácidos, não ser corrosivo, ter custos acessíveis e apresentar propriedades que evitem perdas energéticas (KOHL; NIELSEN, 1997).

Para se determinar o solvente apropriado para cada tipo de processo é necessário levar em consideração, principalmente, a quantidade de solução necessária para tratar o gás natural e a quantidade de energia requerida para a recuperação deste, visto que, ambos estão diretamente relacionados aos custos dos processos (DASHTI *et al.*, 2015). A quantidade de solvente necessária no processo interfere diretamente na absorção dos gases ácidos, no tamanho e nos custos dos equipamentos. Altas vazões de solvente favorecem a absorção dos gases ácidos, entretanto, requerem maiores equipamentos e, conseqüentemente, maiores gastos de energia, enquanto que, em baixas vazões, apesar da menor taxa de absorção, os equipamentos são menores e requerem menos energia, reduzindo os custos do processo. Logo, a vazão da solução absorvedora deve sempre ser mantida no valor mínimo necessário para se obter o gás natural dentro das especificações desejadas (POLASEK; BULLIN, 2006; DASHTI *et al.*, 2015). A energia necessária para a recuperação dos solventes é outro ponto crucial na escolha das

soluções absorvedoras, uma vez que, essa energia é responsável por uma grande parcela dos custos operacionais, podendo chegar a representar 70% destes gastos, em determinados processos. Logo, determinar o solvente apropriado para cada tipo de processo é uma etapa fundamental para a redução de custos do processo.

Atualmente, é possível encontrar uma grande variedade de soluções absorvedoras (agente de separação) para o tratamento de correntes de gás, sendo estas classificadas como solventes químicos ou físicos. Os solventes convencionais são amplamente utilizados e apresentam inúmeras vantagens sobre o processo, entretanto, são desfavoráveis do ponto de vista ambiental. Visando contornar esses problemas ambientais, os pesquisadores criaram uma nova classe de solventes, conhecida como Solventes Verdes (ambientalmente amigáveis).

Nos próximos tópicos serão apresentadas as principais características e princípios do processo de absorção dos solventes químicos, dos solventes físicos e dos solventes verdes.

2.4.1 Solventes químicos

A absorção com solventes químicos, chamada de absorção química, é considerada uma das tecnologias mais viáveis para a captura de CO₂ em larga escala e ocorre devido a pelo menos uma reação química entre o gás e o solvente (ALKHATIB *et al.*, 2020). Os solventes químicos apresentam vantagens como altos valores de coeficientes de transferência de massa, alta solubilidade em alguns gases ácidos e baixos custos de operação e, por isso, são amplamente utilizados em plantas de tratamentos de gases nos dias atuais (DIEGO *et al.*, 2017; SHIRMOHAMMADI *et al.*, 2021). Porém, apresentam como principais desvantagens, a grande quantidade de energia necessária para o processo de regeneração dos solventes e a limitação pela estequiometria na absorção, visto que o processo ocorre por meio de reações químicas, e por isso são indicadas para processos que envolvem correntes de gás natural com baixas concentrações de gases ácidos (BORHANI; WANG, 2019). A questão energética é extremamente importante no processo, visto que a etapa de regeneração é responsável por cerca de 70% da energia total do processo. Entretanto, esses gastos podem ser contornados por estratégias como: processos de otimização, ajuste das condições operacionais e uso de soluções de aminas secundárias e terciárias, que requerem menores quantidades de energia (ALKHATIB *et al.*, 2020).

Dentre os diferentes tipos de solventes químicos, as aminas são consideradas as mais desenvolvidas e eficientes. Segundo Borhani e Wang (2019), os solventes químicos do grupo de aminas mais importantes são as aminas primárias Monoetanolamina (MEA) e Diglicolamina

(DGA), as aminas secundárias Dietanolamina (DEA) e Disopropanolamine (DIPA), as aminas terciárias Trietilamina (TEA) e Metildietanolamina (MDEA), além das aminas 2-Amino-2-metil-1-propanol (AMP) e Piperazina (PZ).

A Tabela 2 apresenta as principais características das aminas primárias, secundárias e terciárias.

Tabela 2-Principais características das aminas primárias, secundárias e terciárias

Aminas Primárias (MEA)	Aminas secundárias (DEA)	Aminas terciárias (MDEA)
	Entalpia de reação ←—————	
	Entalpia de evaporação ←—————	
Alta	Taxa de reação ←—————	Baixa
	Corrosividade ←—————	

Fonte: Adaptado de Yildirim *et al.* (2012)

Na Tabela 2, é possível observar que a entalpia de reação, a entalpia de vaporização, a taxa de reação e a corrosividade aumentam das aminas terciárias para as aminas primárias, apresentando baixos valores para as aminas terciárias e altos para as aminas primárias.

A Tabela 3 apresenta as principais vantagens e desvantagens das principais aminas empregadas em processos de absorção.

Tabela 3-Vantagens e desvantagens dos solventes químicos

Solvente	Vantagens	Desvantagens
MEA	<ul style="list-style-type: none"> - Vantajoso para baixas concentrações de CO₂ - Baixo custo de produção 	<ul style="list-style-type: none"> - Corrosivo - Baixa absorção de CO₂ - Alta pressão de vapor
DGA	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa vazão necessária - Boa capacidade de absorção a baixas pressões - Baixo custo de regeneração - Baixa pressão de vapor 	<ul style="list-style-type: none"> - Solvente caro em relação aos demais

DEA	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa pressão de vapor - Pouco reativo com COS e CS₂ - Pouco corrosivo 	<ul style="list-style-type: none"> - Não adequado para processos com altas concentrações de CO₂ - Formação de produtos corrosivos
DIPA	<ul style="list-style-type: none"> - Não corrosivo - Baixa energia necessária para regeneração 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixas taxas de absorção
TEA	<ul style="list-style-type: none"> - Baixo custo de regeneração - Baixo calor de reação 	<ul style="list-style-type: none"> - Taxa de absorção lenta - Baixa capacidade de absorção
MDEA	<ul style="list-style-type: none"> - Alta captura de H₂S em presença de CO₂ - Adequado para altas concentrações de gases ácidos - Pouco corrosivo - Alta resistência - Baixa pressão de vapor - Pouco reativo com COS e CS₂ 	<ul style="list-style-type: none"> - Baixos valores de calor de reação - Reação lenta

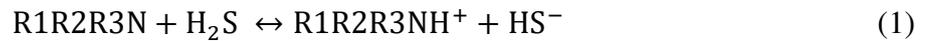
Fonte: Adaptado de BORHANI; WANG, 2019

O processo de absorção com aminas é composto por duas colunas principais, sendo a primeira a coluna de absorção, onde ocorrem as reações químicas entre o solvente e os gases ácidos, e pela coluna de regeneração, responsável pela recuperação da amina, isto é, por reverter as ligações entre as aminas e os gases ácidos absorvidos e retirá-los do solvente, para que este possa ser reutilizado. A coluna de regeneração consiste em uma coluna de destilação, na qual a corrente de solvente a ser tratado é adicionada no prato mais perto do topo para se assemelhar a um stripper. Dentro da coluna, a remoção dos gases ácidos do solvente ocorre por meio do contato contracorrente deste com o vapor gerado pelo refeedor (*reboiler*) no fundo da coluna (EISENBERG *et al.*, 1979; KOHL; NIELSEN, 1997). O vapor de água, juntamente aos gases ácidos, que saem na parte superior da coluna, são enviados para um condensador, onde parte deste vapor condensa e é retornado para a coluna, enquanto que, a outra parte da corrente que deixa o processo, contendo os gases ácidos e parte do vapor de água, é muitas vezes enviada para uma série de tratamentos para, posteriormente, os gases serem armazenados ou serem destinados a outro processo (ASIF *et al.*, 2018; KARTOHARDJONO *et al.*, 2020). O solvente tratado é liberado como produto de fundo para a coluna e é então reutilizado no processo.

2.4.1.1 Reações envolvidas nos processos com solventes químicos

Como já mencionado, a absorção química ocorre devido às reações químicas que ocorrem entre o solvente e os gases ácidos CO₂ e H₂S.

A reação entre o H₂S e as aminas ocorre de forma instantânea e se dá por meio de uma transferência direta de prótons, como representado pela Equação 1 (MITRA, 2015). Os termos R1N, R2N e R3N representam as aminas primárias, secundárias e terciárias, respectivamente.



A reação entre o CO₂ e as aminas, diferentemente do H₂S, não ocorre de maneira direta, sendo nesse caso necessária a presença de água para a protonação das aminas. Neste caso, a reação pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, sendo o primeiro por meio da formação de carbamato, com a reação direta do CO₂ com a amina protonada, representado pela Equação 2, e o segundo pela formação de ácido carbônico, que se dissocia lentamente em bicarbonato, para depois reagir com a amina protonada, sendo a equação global apresentada pela Equação 3 (MITRA, 2015).



As aminas primárias e secundárias são capazes de sofrerem protonação e, em seguida, reagirem diretamente com o CO₂ para formarem carbamatos, logo, ocorrem por meio do mecanismo representado pela Equação 2, e apresentam uma rápida reação, próxima à de H₂S (MITRA, 2015).

As aminas terciárias, apesar de serem capazes de se ligarem ao íon H⁺ e sofrerem protonação, não são capazes de formarem carbamatos a partir da reação com o CO₂ e, por isso, reagem conforme o mecanismo representado pela Equação 3, que, devido à lenta dissociação do ácido carbônico em bicarbonato, o processo ocorre de maneira mais lenta que as demais aminas primárias e secundárias (KHOL; NIELSEN, 1997). Devido a esse comportamento, a reação com o H₂S ocorre de maneira mais rápida do que a de CO₂, fazendo com que a absorção do H₂S seja maior do que a de CO₂. Entretanto, em simulações de equilíbrio, a diferença entre

as reações de H_2S e CO_2 costuma não ser bem representada, podendo ocorrer uma superestimação da absorção de CO_2 e, conseqüentemente, apresentar menores valores de seletividade do gás H_2S sobre o CO_2 , quando comparados a processos reais (YU; ASTARITAT, 1987; MOIOLI *et al.*, 2013).

As principais reações envolvidas e necessárias para a modelagem do processo de absorção com aminas são referentes à protonação das aminas, à formação de carbamato, à dissociação da água, à hidrólise do CO_2 , à dissociação do íon bicarbonato, à dissociação do H_2S e à dissociação do íon bissulfeto. Essas reações são as responsáveis pela formação das principais moléculas e íons das soluções aquosas. Outras reações podem ocorrer durante o processo, porém não são consideradas relevantes para o processo básico de absorção (KHOL; NIELSEN, 1997). Nesse trabalho foram utilizadas as aminas MEA e DEA que são comumente utilizadas nos processos industriais. Como as análises desse trabalho foram realizadas em condições de equilíbrio, optou-se por não utilizar o solvente MDEA, pelos motivos apresentados anteriormente.

2.4.2 Solventes Físicos

O processo de absorção com solventes físicos, chamada de absorção física, ocorre com base na solubilidade do composto que se deseja remover com o solvente. A operação ocorre sem reação com o meio absorvedor e é influenciada, principalmente, pela pressão parcial do contaminante (KHOL; NIELSEN, 1997). A absorção física também é muito utilizada em indústrias e são aplicadas, principalmente, para processos que apresentam médias e altas concentrações de CO_2 . As principais vantagens do uso de solventes físicos são a capacidade de operação com altas pressões e fácil processo de recuperação de gases ácidos, em comparação às aminas, visto que as interações entre o solvente e os componentes ácidos são fracas (RUFFORD *et al.*, 2012). Além disso, os solventes físicos apresentam uma maior solubilidade para o sulfeto de hidrogênio do que para o dióxido de carbono e, devido a isso, a absorção de H_2S é favorecida nesse tipo de solvente. A maior desvantagem desses solventes é a alta absorção de hidrocarbonetos, principalmente o CH_4 , principal constituinte do gás natural. Devido a isso, na maioria das vezes, é necessário recuperá-lo e retorná-lo para a coluna de absorção, gerando maiores custos.

Os solventes físicos são utilizados em diversos processos industriais, como por exemplo, no processo Selexol® que é utilizado o solvente Dimetil Éter de Polietileno Glicol (DEPG), nos processos Rectisol® e Ifpexol®, sendo utilizado como solvente o Metanol, enquanto nos

processos Fluor® e Purisol® são utilizados os solventes Carbonato de Propileno (PC) e N-Metil-2-Pirrolidona (NMP), respectivamente. Além desses, são encontrados também na literatura solventes de Glicerol, Sulfolano e Éteres metil-isopropílicos de polietilenoglicol (MPE).

Dentre os solventes físicos, os que apresentam maior solubilidade de gases ácidos são os solventes DEPG, PC e NMP e são utilizados para o tratamento de gases que possuem composições de gases ácidos um pouco mais altas. A Tabela 4 apresenta as principais vantagens e desvantagens desses solventes.

Tabela 4-Vantagens e desvantagens dos solventes físicos

Solvente	Vantagens	Desvantagens
DEPG	<ul style="list-style-type: none"> - Boa seletividade de H₂S - Alta solubilidade de CO₂ - Baixa pressão de vapor - Ampla faixa de temperatura (-19 a 175°C) - Não corrosivo 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior viscosidade quando comparado aos outros solventes
PC	<ul style="list-style-type: none"> - Alta solubilidade de CO₂ - Baixa pressão de vapor - Baixa viscosidade - Não corrosivo - Baixa solubilidade de hidrocarbonetos leves 	<ul style="list-style-type: none"> - Não adequado para grandes concentrações de H₂S - Maior pressão de vapor do que o DEPG
NMP	<ul style="list-style-type: none"> - Alta solubilidade de CO₂ - Aplicado a diversos processos - Opera em altas pressões 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior pressão de vapor do que DEPG e PC - Mais seletivo para H₂S do que CO₂

Fonte: Adaptado de BORHANI; WANG, 2019

Ao contrário dos solventes químicos, o processo de absorção com solventes físicos varia de acordo com os gases ácidos presentes e a pureza de remoção desejada. Logo, é encontrada uma grande variedade de processos para um mesmo tipo de solvente. Usualmente, em conjunto às colunas de absorção, se encontra a etapa de recuperação do gás CH₄ que, como já mencionado, é absorvido em grande quantidade pelos solventes físicos. Na etapa de recuperação do CH₄, a corrente de fundo da coluna de absorção, contendo o solvente com os gases absorvidos, é direcionada para um vaso *flash* para a redução da sua pressão. Usualmente a pressão do vaso *flash* apresenta um valor com base na pressão da coluna absorvedora (P), que varia entre o valor de P dividido por 2 (P/2) e de P dividido por 3 (P/3). A corrente de topo do

vaso *flash*, contendo o CH_4 é então recomprimida e direcionada de volta para a coluna de absorção. Segundo Khol e Nielsen (1997), essa prática padrão de recuperação é capaz de reduzir em até 3% as perdas do CH_4 presente no gás de alimentação e que, em determinadas situações em que a absorção de CH_4 é muito alta, são utilizados uma série de *flashes*, em vez de um, para a redução da energia requerida pelo compressor, uma vez que as correntes de topo dos vasos *flashes* são enviadas para o compressor e, quanto menores as pressões, maiores as energias requeridas por este.

Devido às fracas interações entre os solventes físicos e os gases ácidos, a forma mais comum de recuperação destes solventes se baseia na redução da pressão em uma série de vasos *flashes*, usualmente com alta (*High Pressure*- HP), média (*Medium Pressure* - MP) e baixa (*Low Pressure* - LP) pressão, sendo este último à pressão atmosférica ou a vácuo, dependendo do grau de recuperação desejado. Esse esquema é aplicável para processos que possuem apenas CO_2 ou que possuem quantidades muito pequenas ou ausentes de H_2S , visto que, nesta configuração, o gás tratado ainda apresenta uma pequena quantidade de gás ácido residual. Em processos com quantidades significativas de H_2S , é necessária a adição de uma coluna de recuperação com adição de calor, semelhante à utilizada nos processos com solventes químicos, visto que, para se atingir altos requisitos de pureza de H_2S nas correntes de gás natural, é necessária a remoção total do H_2S da corrente de solvente no processo de recuperação. Nesses processos, é comum utilizar os solventes físicos com uma porcentagem de 5 a 6% em massa de água para evitar que sejam atingidas temperaturas superiores à de degradação destes solventes na coluna de recuperação (BHATTACHARYYA *et al.*, 2011; MOKHATAB *et al.*, 2019).

2.4.3 Solventes “Verdes”

A Agenda 2030, criada pela ONU, é um plano de ação na qual os países membros se comprometeram em adotar medidas que promovessem o desenvolvimento sustentável em uma parceria global, sendo considerado um plano para as pessoas, o planeta e a prosperidade. Para tal, foram determinados 17 objetivos e metas de desenvolvimento sustentável, para serem adotadas pelos países, conhecidas como ODS's. Dentre essas, a ODS de número 12, se trata sobre o “Consumo e Produção Responsáveis”, e aborda uma série de metas para “químicas” e “engenharias” cada vez mais sustentáveis e verdes (PLATAFORMA AGENDA 2030, 2021).

A Química Verde é definida, segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), como o “desenvolvimento de processos e produtos químicos que permitem a diminuição ou até mesmo a eliminação da geração de substâncias perigosas” (EPA, 2020). Em

1998, Anastas e Warner determinaram os “Doze Princípios da Química Verde”, os quais são utilizados, até os dias atuais, como base e referência para pesquisadores no desenvolvimento de novos produtos e processos sustentáveis. Dentre os doze, o quinto princípio se refere ao uso de solventes seguros, no qual é mencionada a necessidade de se evitar ao máximo o uso, porém, quando inevitável a sua utilização, como por exemplo em processos de captura de gases ácidos, utilizar solventes sustentáveis, também conhecidos como Solventes Verdes.

Os Solventes “Verdes” surgiram como uma alternativa para a substituição dos solventes orgânicos tradicionais que, apesar de possuírem inúmeras vantagens, apresentam aspectos que os tornam desfavoráveis do ponto de vista ambiental, como por exemplo, as grandes quantidades de energia necessárias para as suas recuperações, as naturezas não renováveis e não biodegradáveis, além de seus altos valores de toxicidade, volatilidade e inflamabilidade, que permitem uma maior liberação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera devido às perdas dos solventes (ALKHATIB *et al.*, 2020).

Dentre os diferentes tipos de solventes encontrados na literatura, os líquidos iônicos e os solventes eutéticos profundos são considerados os solventes verdes mais promissores e com maior potencial para serem aplicados a diferentes processos, principalmente de captura de gases (NEMATOLLAHI; CARVALHO, 2019).

Os líquidos iônicos são sais formados pela combinação de cátions (geralmente orgânicos) e de ânions (orgânicos e inorgânicos) que são encontrados na fase líquida, quando em temperaturas abaixo de 100°C (SINGH; SAVOY, 2020). Esses líquidos apresentam uma série de vantagens que os tornam bons candidatos a solventes em diferentes processos. Dentre essas vantagens podem ser citadas suas propriedades físico-químicas como, por exemplo, as pressões de vapor insignificantes, os baixos pontos de fusão e as altas estabilidades químicas e térmicas, além da facilidade de ajuste destas propriedades por meio de diferentes combinações de cátions e ânions (SARMAD *et al.*, 2016). A baixa pressão de vapor, considerada uma das principais características dos líquidos iônicos, os torna não voláteis e, conseqüentemente, não contribuem para a emissão de compostos orgânicos voláteis na atmosfera (HÄCKL; KUNZ, 2018).

Nos últimos anos, com o aumento dos estudos e publicações, os líquidos iônicos se tornaram cada vez mais promissores para serem aplicados em diversas áreas, como por exemplo, na catálise, físico-química, eletroquímica, física nuclear, biologia celular, áreas de síntese e até mesmo na medicina (SINGH; SAVOY, 2020). Além dessas aplicabilidades, muitos estudos relatam a eficácia do uso de líquidos iônicos em processos de captura de gases ácidos,

principalmente o CO₂ (XIAO *et al.*, 2019; SOHAIB *et al.*, 2020; SHI *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020).

Apesar das inúmeras vantagens e aplicabilidades dos líquidos iônicos, muito ainda se discute e questiona sobre os seus aspectos “Verdes” e de seus usos como solventes em processos industriais. Segundo Künz e Häckel (2016), a grande maioria dos líquidos iônicos apresentam alta toxicidade, não são biodegradáveis e são frequentemente corrosivos, fatores que permitem um questionamento sobre sua classificação como “Verde”. Além disso, a síntese dos líquidos iônicos, muitas vezes, envolve etapas caras e não ecologicamente corretas. Em 2017, os mesmos autores realçaram as dificuldades da síntese e altos custos dos líquidos iônicos (HÄCKEL; KUNZ, 2018). Singh e Savoy (2020), em seu trabalho sobre sínteses de líquidos iônicos, mencionam que além dos problemas de toxicidade, biodegradabilidade e reciclabilidade, a síntese de líquidos iônicos apresenta alto custo e nem sempre pode ocorrer de forma ambientalmente correta, visto que, em alguns processos, são geradas grandes quantidades de resíduos que, muitas vezes, são prejudiciais para os seres humanos e para o meio ambiente. Além destes, são encontrados diversos trabalhos na literatura que abordam o não caráter “Verde”, o alto custo e a complexibilidade da síntese dos líquidos iônicos (WELLS; COOMBE *et al.*, 2006; RAMDIN, *et al.*, 2012; NEMATOLLAHI; CARVALHO, 2019; KRISHNAN *et al.*, 2020). Devido à essas principais características, o uso de líquidos iônicos como solventes para aplicações em larga escala e industriais ainda é considerada inviável (SARMAD *et al.*, 2016).

Nesse contexto, visando contornar os principais problemas dos líquidos iônicos, os pesquisadores criaram um novo tipo de solvente verde: os Solventes Eutéticos Profundos também conhecidos como DES (*deep eutectic solvents*). Os DES surgiram como fortes candidatos para a substituição dos líquidos iônicos, visto que, apresentam propriedades benéficas semelhantes às dos líquidos iônicos e podem ser formados simplesmente pela mistura de dois componentes, podendo estes serem biodegradáveis, renováveis e de menor custo, contornando, assim, as principais desvantagens dos líquidos iônicos, e se apresentando viáveis para aplicações em larga escala e industriais (ZHANG *et al.*, 2012).

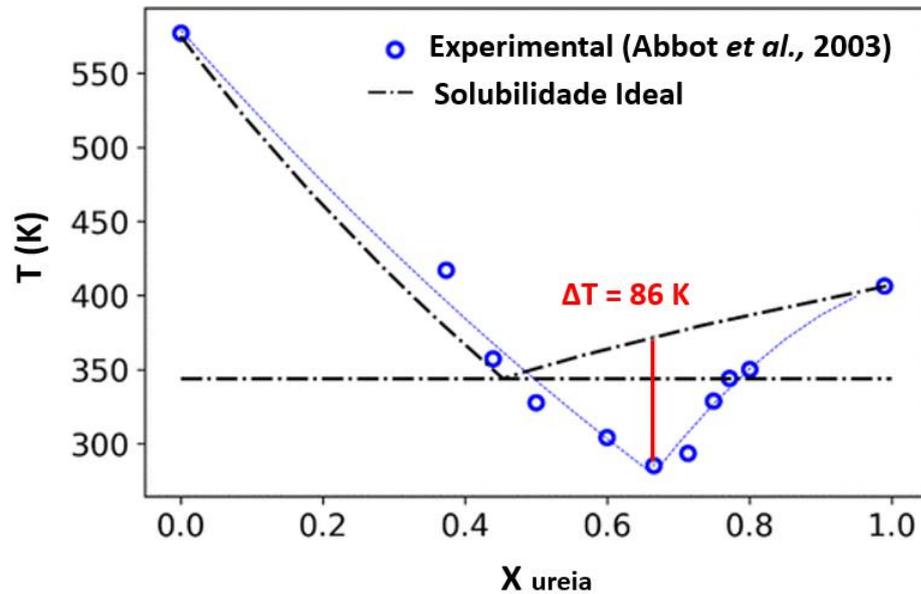
Diante do apresentado, não foram selecionados líquidos iônicos para serem avaliados nesse trabalho, visto que, esse estudo visa avaliar solventes para serem aplicados em escala industrial. Os solventes verdes utilizados nesse trabalho foram os Solventes Eutéticos Profundos (DES) que serão melhor apresentados a seguir.

2.4.3.1 Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Os Solventes Eutéticos Profundos (DES) pertencem a uma classe de solventes verdes e, como já mencionado, apresentam propriedades que se assemelham aos dos líquidos iônicos. Apesar de apresentarem características semelhantes e de serem constituídos, principalmente, por íons, os DES não são considerados líquidos iônicos, visto que não são formados inteiramente por íons e podem ser obtidos a partir de espécies não iônicas (GARCÍA *et al.*, 2015).

Os DES são formados a partir da mistura de dois ou mais componentes sendo que, a maioria, é formada por um doador de ligação de hidrogênio (HBD) e por um aceitador de ligação de hidrogênio (HBA) que, quando em proporções adequadas, são capazes de interagir entre si e formarem misturas eutéticas com pontos de fusão consideravelmente menores do que os dos componentes (HBA e HBD) individuais (GARCÍA *et al.*, 2015; ISAIFAN; AMHAMED, 2018). A significativa redução do ponto de fusão, uma das principais características dos DES's, se deve às fortes ligações de hidrogênio e às redes altamente complexas que são formadas entre os componentes HBA e HBD. Essas ligações afetam diretamente as propriedades físico-químicas e termodinâmicas do solvente, provocando um alto desvio da idealidade (ALKHATIB *et al.*, 2020). Esse efeito pode ser observado na Figura 4, que representa o diagrama de fase sólido-líquido para o DES Cloreto de Colina com ureia na razão 1:2, no qual o eixo vertical representa as temperaturas de fusão e o eixo horizontal a porcentagem molar de HBD, no caso a ureia.

Figura 4-Diagrama de fases do solvente DES Cloreto de colina com ureia na razão 1:2



Fonte: Adaptado de CASTILLA *et al.*, 2019

Na Figura 4, a linha azul apresenta os dados experimentais obtidos por Abbot *et al.* (2003), enquanto que a linha vermelha apresenta a solubilidade “ideal” calculada por Castilla *et al.*, 2019. A temperatura de fusão do cloreto de colina puro e da ureia pura é de 575 K (302 °C) e 407 K (133 °C), respectivamente. Conforme os dois são misturados em diferentes proporções, a temperatura de fusão da mistura diminui significativamente, até atingir o valor mínimo de temperatura de 285 K (12 °C) na proporção molar de 1:2, isto é um mol de cloreto de colina para dois moles de ureia que, em porcentagem, equivalem a 33% de cloreto de colina e 66% de ureia.

É interessante notar que o alto desvio da idealidade observado pela diferença entre as linhas, permite uma redução na temperatura de fusão de 86 °C. Essa redução do ponto de fusão permite que o solvente seja utilizado em sua forma líquida na temperatura ambiente (CASTILLA *et al.*, 2019).

Devido à grande variedade de HBA e HBD disponíveis para formação dos solventes DES's, estes são conhecidos como “Solventes de Design”. As inúmeras combinações disponíveis permitem que sejam ajustadas as principais propriedades destes solventes, como por exemplo, a tensão superficial, densidade e viscosidade, dentre outras (GOTOR-FERNÁNDEZA; PAUL, 2019). No trabalho de Pelaquim *et al.*, 2021 é apresentada uma grande variedade de HBA's e HBD's disponíveis para a produção dos solventes DES's. Dentre os diferentes tipos de HBA's existentes, os compostos à base de colina chamam a atenção por

serem naturais e sua produção não causar danos ao meio ambiente, como é o caso do cloreto de colina que é biodegradável, não tóxico e pode ser obtido a partir de subprodutos de reservas fósseis, como o petróleo, e da biomassa (ZHANG *et al.*, 2018). Usualmente, nos solventes DES's à base de cloreto de colina são usados como HBD a ureia, o etilenoglicol, dentre outros.

Outra vantagem dos DES's, que os tornam promissores para o uso em grande escala é a fácil produção destes solventes, sem a necessidade de etapas de purificação. O método de síntese mais utilizado envolve a mistura dos componentes, seguida de um aquecimento em meio inerte, entretanto, também podem ser sintetizados utilizando evaporação, vácuo e moagem (HANSEN *et al.*, 2021). No estudo de Mirza *et al.* (2015), os solventes DES's cloreto de colina com ureia (1:2), cloreto de colina com etilenoglicol (1:2) e cloreto de colina com ácido málico e etilenoglicol (1,3:1:2,2) foram sintetizados por meio da mistura dos componentes em suas devidas proporções, seguida de um leve aquecimento a 70 °C até a formação de uma solução monofásica transparente, que usualmente é formada em um período de aproximadamente 12 horas.

Alkhatib *et al.* (2020) mencionam em seu trabalho que os custos de produção dos solventes DES's são 80% mais baratos do que os custos para síntese de líquidos iônicos.

Os solventes DES's também apresentam como vantagens a alta estabilidade química e térmica, podendo ser utilizados em altas temperaturas.

Estudos de análise termogravimétrica apontam que o solvente DES cloreto de colina com ureia na razão 1 para 2, apresenta temperatura de degradação em torno de 210 °C (ABBAS; BINDER, 2010; CHEMAT *et al.*, 2016), valor superior quando comparado a outros solventes, como por exemplo as aminas e o solvente físico carbonato de propileno (PC), que apresentam temperaturas de degradação em torno de 125 °C e 65 °C, respectivamente, (MUMFORD *et al.*, 2015; JASSIM, 2016).

Além das vantagens apresentadas, os solventes DES's apresentam baixas pressões de vapor, logo, evitam a liberação de compostos orgânicos voláteis na atmosfera devido às perdas dos solventes. Também apresentam baixos valores de volatilidade, não são considerados tóxicos e inflamáveis e apresentam alta biodegradabilidade (ZHANG *et al.*, 2018; PELAQUIM *et al.*, 2021).

Devido às suas inúmeras vantagens apresentadas, os solventes eutéticos profundos têm sido amplamente estudados e utilizados em diferentes áreas nos últimos anos, como por exemplo, na recuperação de alumínio (NIEMINEN *et al.*, 2020), catálise (PERNA *et al.*, 2020), produção de Bioetanol FONTANA *et al.*, 2021 e em absorção e solubilidade de gases (PELAQUIM *et al.*, 2021).

Pelaquim *et al.* (2021) menciona em seu trabalho de revisão que os estudos de solubilidade de gases e suas propriedades em solventes DES aumentaram significativamente nos últimos anos, entretanto, os autores mencionam que a grande maioria se concentra na solubilidade e absorção de CO₂ e poucos abordam outros tipos de gases como, por exemplo, o H₂S e CH₄. Os resultados desses estudos apontam que uma grande variedade dos solventes DES's apresenta capacidade de absorver gases ácidos, principalmente o CO₂ e, por isso, podem ser utilizados em processos de captura de gases (LERON *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2019). Devido a isso, nos últimos anos houve um aumento dos estudos sobre a viabilidade do uso de solventes DES's para tratamento de correntes de gás natural.

Nos próximos tópicos serão apresentados estudos que utilizam o solvente DES para a captura de CO₂ e H₂S.

2.4.3.1.1 DES para captura de CO₂

Em 2008, Li *et al.* avaliaram pela primeira vez a solubilidade de CO₂ em solventes DES's de cloreto de colina com ureia em diferentes proporções, temperaturas e pressões. Foram avaliados os solventes de cloreto de colina com ureia nas proporções 1:1,5, 1:2 e 1:2,5 e, dentre estes, a mistura na proporção 1:2 apresentou maior solubilidade de CO₂. Tal resultado foi justificado pelo fato dessa proporção permitir um menor ponto de fusão para a mistura, gerando interações moleculares que favorecem a dissolução do CO₂ no solvente. Além disso, os autores também observaram que a solubilidade é favorecida pela redução da temperatura e o aumento da pressão.

Desde então a solubilidade de CO₂ foi avaliada em uma grande variedade de solventes DES, principalmente utilizando cloreto de colina como HBA. Em 2013, Leron e Li avaliaram em uma sequência de três trabalhos a solubilidade de CO₂ em três solventes DES utilizando o cloreto de colina como HBA, e a ureia, o etilenoglicol e o glicerol como HBD, todos na proporção 1:2 (LERON *et al.*, 2013, LERON; LI, 2013a, LERON; LI, 2013b). Dentre os três solventes DES avaliados pelos autores, o solvente utilizando glicerol como HBD apresentou maior solubilidade de CO₂, seguido pela ureia e etilenoglicol, respectivamente (PELAQUIM *et al.*, 2021). Além destes, uma série de estudos foi realizada para avaliar a solubilidade de CO₂ em solventes DES de cloreto de colina com diferentes HBD's, como por exemplo, guaiacol (LIU *et al.*, 2017), fenol (LI *et al.*, 2014), álcool furfurílico (LU *et al.*, 2015), dentre outros. Além do cloreto de colina, também são encontrados estudos de solubilidade de CO₂ em diferentes HBA's, como por exemplo no trabalho de Deng *et al.* (2016), em que os autores

avaliaram solventes DES utilizando o ácido levulínico como HBD e variando os seguintes HBAs: cloreto de colina com ureia (ChCl), cloreto de acetilcolina (ACC), cloreto de tetraetilamônio (TEAC), brometo de tetraetilamônio (TEAB), cloreto de tetrabutílamônio (TBAC) e brometo de tetra-n-butílamônio (TBAB). Os autores concluíram que o solvente DES utilizando os HBD's: TEAB e TBAC apresentaram a menor e a maior solubilidade para CO₂, respectivamente. Uma grande variedade de solventes DES's com suas respectivas solubilidades em diferentes condições de temperatura e pressão são apresentados no trabalho de Pelaquim *et al.* (2021).

Devido às altas viscosidades dos solventes DES's, são encontrados, também, estudos sobre o efeito da água na solubilidade de CO₂ nestes solventes. Em 2014, Xie *et al.* avaliaram o efeito da adição de água sobre a viscosidade, densidade e solubilidade do CO₂ no solvente DES formado pela mistura de cloreto de colina com ureia na razão molar 1:2. Os autores concluíram que a adição de água no solvente reduz significativamente a viscosidade e a densidade do DES, entretanto, reduz também a solubilidade do CO₂ no solvente.

Nos últimos anos, os solventes DES's passaram a serem estudados e avaliados quanto à viabilidade do seu uso em processos de tratamento de correntes de biogás, gás de xisto, gás natural, dentre outros. Entretanto, a grande maioria desses trabalhos ainda é limitada a simulações.

Em 2017, Ma *et al.* avaliaram e compararam o desempenho da água e dos solventes PC, DEPG e DES Cloreto de colina com ureia (1:2) aquoso com 50% de água, em um processo de melhoria de uma corrente de biogás contendo 35% de CO₂. Devido à presença de água e, conseqüentemente, redução da viscosidade, o solvente DES ChCl/ureia (1:2) aquoso e os demais solventes foram operados a 20 °C. Os autores concluíram que o solvente PC apresentou melhor desempenho e menor custo, sendo a ordem decrescente observada do custo total anual (TAC): DEPG > água > DES aquoso > PC. Os autores concluem que o solvente DES cloreto de colina com ureia aquoso com 50% de água apresenta potencial para o tratamento do biogás.

Em 2019, Haider *et al.*, avaliaram por meio de simulação no *Aspen Plus* a remoção de CO₂ presente no gás de xisto utilizando como solventes o DES cloreto de colina com ureia (1:2) e o DES cloreto de colina com etilenoglicol (1:2). A simulação foi realizada com uma corrente de gás xisto e foi avaliada quanto ao efeito da taxa de fluxo do solvente e da pressão do *flash* em condições de equilíbrio. Para a simulação foi necessária a realização da recuperação do CH₄ por meio da adição de dois vasos *flash*s com aquecimento de 10 °C de diferença entre eles. A recuperação do CO₂ foi realizada por meio de um vaso *flash* com pressão de 1 atm. Os autores concluíram que, apesar de maior demanda de solvente, os DES's apresentam capacidade de

absorção, sendo o DES cloreto de colina com ureia (1:2) com maior absorção do que o DES cloreto de colina com etilenoglicol (1:2).

O primeiro trabalho a sugerir o uso de solventes eutéticos profundos para a remoção de impurezas em gás natural foi realizado por Haghbakhsh e Raeissi em 2019. No estudo de simulação no *Aspen Plus*, os solventes DES cloreto de colina com ureia (1:2) e DES cloreto de colina com glicerol (1:2), foram comparados ao solvente físico DEPG, nas mesmas condições e em uma temperatura de 25 °C, em termos de energia total e exergia para captura seletiva de CO₂ em um processo de absorção. Segundo os autores, a exergia é um índice que representa o trabalho teórico útil máximo, isto é, o quanto o desempenho do processo real se aproxima do ideal. Os resultados apontaram que o processo utilizando o DES cloreto de colina com ureia (1:2) exigiu uma menor carga total entre as usinas, enquanto o DEPG uma menor destruição de exergia. Os autores concluíram que os solventes eutéticos profundos apresentam capacidade para a absorção de CO₂, entretanto as pesquisas devem ser direcionadas para a seleção de DES que apresentem maiores capacidades de absorção de CO₂. Além disso, os autores realçam que a seleção dos solventes DES cloreto de colina com ureia (1:2) e DES cloreto de colina com glicerol (1:2) foi baseada exclusivamente na disponibilidade das propriedades necessárias para as simulações.

2.4.3.1.2 DES para captura de H₂S

Como já mencionado, são encontrados poucos trabalhos na literatura que abordam e avaliam a solubilidade e absorção de gases, que não seja CO₂, em solventes Eutéticos Profundos (PELAQUIM *et al.*, 2021). A Tabela 5 apresenta alguns dos poucos trabalhos encontrados na literatura que avaliam a solubilidade e processos de absorção de H₂S em solventes DES's.

Tabela 5-Trabalhos de solventes DES com H₂S

Solvente - DES	Objetivo	Referências
ChCl/ureia	Estudos experimentais de solubilidade de CO ₂ , H ₂ S e CH ₄	LIU <i>et al.</i> , 2019
TBAB/Ac TBAB/For TBAB/Pro	Estudos experimentais de solubilidade e fatores que afetam a absorção	WU <i>et al.</i> , 2019
ChCl/etilenoglicol ChCl/ureia	Simulação molecular de solubilidade de CO ₂ , H ₂ S, CH ₄ , H ₂ e CO	SALEHI <i>et al.</i> , 2020

ChCl/ureia ClCh/ureia + água	Simulação da remoção simultânea de CO ₂ e H ₂ S de uma corrente de biogás	HAIDER <i>et al.</i> , 2020
ChCl/Phpr ChCl/Phpr + Nanotubo de BN ChCl/Phpr + MDEA	Simulação molecular dos DESs em processos de adoçamento de gás natural	JAHANBAKHSK-BONAB <i>et al.</i> , 2021

Fonte: do Autor (2021)

Em 2019, Liu *et al.* avaliaram as solubilidades dos gases CO₂, H₂S e CH₄ em solventes DES de cloreto de colina com ureia em diferentes proporções. Os autores observaram que a solubilidade de H₂S é afetada negativamente com a diminuição da razão ChCl/ureia, enquanto que, a mistura ChCl/ureia (1:2) apresenta maior solubilidade para os gases CO₂ e CH₄, quando comparadas com as razões ChCl/ureia (1:1,5) e ChCl/ureia (1:2,5). Nas análises de solubilidade para a mistura ChCl/ureia (1:2), a 40 °C, foi observada uma maior absorção de H₂S, seguida de CO₂ e CH₄. Para a análise dos mecanismos dos processos de absorção, foram realizadas simulações de Monte Carlo Grand-Canônicas. Nestas, foi observado que o processo de absorção de H₂S na mistura ClCh/ureia é governado pelas interações de ligações de hidrogênio, enquanto que, as interações de CO₂ e CH₄ são governadas pelo volume livre dos solventes. Para ambos os gases, o aumento da temperatura interferiu negativamente na solubilidade, enquanto que o aumento da pressão interferiu positivamente. Os autores finalizam o estudo realçando as altas seletividades de H₂S sobre os demais gases, e concluindo que os DES compostos por misturas de ClCh/ureia apresentam potencial para tratamentos de gás natural.

Wu *et al.* (2019) avaliaram a solubilidade e os parâmetros que interferem na absorção de H₂S nos solventes DES brometo de tetrabutilamônio (TBAB) / ácido carboxílico e ChCl/ ácido carboxílico. Ao se avaliar as composições dos DESs foi observado que, em ambos os solventes, o aumento das concentrações de ácido carboxílico resultou em menores solubilidades de H₂S e, quando comparados os tipos de HBA (TBAB e ChCl), em condições semelhantes de HBA:HBD, o solvente DES baseado em ChCl apresentou menor solubilidade para H₂S do que o DES baseado em TBAB. Assim, como nos solventes físicos, o aumento da pressão apresentou um efeito positivo sobre a solubilidade de H₂S em ambos os DES's, enquanto que a temperatura apresentou efeito contrário. Quando comparados com os líquidos iônicos, os DES's apresentaram maiores valores de solubilidade e seletividade para H₂S, sendo considerados, então, pelos autores, absorventes promissores para a remoção de H₂S em processos de purificação de gás natural.

Salehi et al. (2020) determinaram, por meio de simulações de Monte Carlo, a ordem decrescente das solubilidades dos gases $H_2S > CO_2 > CH_4 > H_2 > CO > H_2$ nos solventes ChCl/etilenoglicol (1:2) e ChCl/ureia (1:2). Os autores realçam a escassez de dados experimentais na literatura para fins de comparação, fato que aumenta as incertezas dos resultados previstos nas simulações.

Haider *et al.* (2020) publicaram o primeiro trabalho de simulação no *Aspen Plus* envolvendo a remoção simultânea de CO_2 e H_2S de uma corrente de biogás por um solvente DES, juntamente ao processo de liquefação utilizando refrigerante misto para o transporte do biometano. No trabalho foi utilizado o solvente cloreto de colina com ureia na razão 1:2 para tratar uma corrente de biogás contendo 39% de CO_2 e 1% de H_2S . No estudo, a mistura de ChCl/ureia (1:2) pura e as misturas de ChCl/ureia aquosas, com diferentes proporções de água, foram comparados economicamente com o solvente convencional químico MEA e o líquido iônico [Bmim][PF₆]. Os autores concluíram que o uso do solvente DES com 70% de água é capaz de absorver os gases ácidos de maneira eficiente e econômica. No entanto, os autores não conseguiram concluir de forma decisiva se o DES se apresenta como uma opção econômica para o aproveitamento do biogás, visto que a viabilidade econômica depende de uma série de fatores. Além disso, os autores mencionam que os esquemas propostos não apresentaram alta pureza e recuperação do metano.

Jahanbakhsk-Bonab *et al.* (2021) utilizaram simulações dinâmicas moleculares para investigar o desempenho de solventes eutéticos profundos formados por cloreto de colina com ácido fenilpropiónico (ChCl/Phpr), referenciados pelos autores como DES, em processos de adoçamento de gás natural. Foram avaliados o solvente DES puro, o DES acompanhado com nanotubo de nitreto de boro (Nano-DES) e o DES misturado com o solvente químico MDEA (DES-MDEA). Dentre os solventes, o Nano-DES apresentou maior solubilidade e seletividade para H_2S .

2.5 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação de processos teve sua origem em 1960, com o surgimento do primeiro *software* que, desde então, foi evoluindo e se tornando cada vez mais moderno, sendo capaz de prever comportamentos de processos em diferentes cenários operacionais (CHEMMANGATTUVALAPPIL *et al.*, 2017). A simulação é vista como uma grande aliada das empresas, permitindo implementar novos processos em modelos virtuais, analisar a

capacidade das operações, identificar possíveis problemas em sistemas, avaliar possíveis mudanças em plantas já existentes, reduzir custos e otimizar processos (MELLO, 2020).

Em processos de tratamento de gás natural, uma série de *softwares* comerciais são utilizados para simular processos e para, principalmente, projetar e otimizar novas plantas de produção. Nesse trabalho será utilizado o simulador *Aspen Plus*[®] Versão 10, que é considerado um dos *softwares* mais utilizados para simulações de processos industriais devido à alta confiabilidade dos resultados e à sua interface simples. Na literatura é possível encontrar diversos estudos de processos de captura de gases ácidos que utilizam o *software Aspen Plus* para diferentes tipos de análises, como será apresentado nos próximos tópicos.

2.5.1 Simulação com Solventes Químicos e Físicos

Na literatura é encontrada uma grande quantidade de trabalhos que envolvem a simulação de processos de absorção de CO₂ e H₂S de correntes de diferentes tipos de gás utilizando os solventes convencionais químicos e físicos. Nesses trabalhos é possível encontrar desde predições de parâmetros termodinâmicos até otimizações de processos de plantas reais em operação (SHIRMOHAMMADI *et al.*, 2020). A simulação é amplamente utilizada nesse tipo de processo visto que, testar e avaliar condições, novos designs e solventes em plantas de grande escala é inviável e apresenta altos custos (LAW *et al.*, 2018).

Na Tabela 6 são apresentados trabalhos dos últimos anos que utilizam solventes convencionais químicos e físicos para tratamento de correntes de diferentes tipos de gases, junto ao simulador e modelo termodinâmico utilizado.

Tabela 6-Simulação de Processos utilizando solventes convencionais químicos e físicos para tratamento de gases

Solvente	Objetivo	Software	Modelo termodinâmico	Referência
MEA	Otimização de uma planta piloto de captura de gás ácido com MEA	Aspen Plus	ELECNRTL	KALATJARI <i>et al.</i> , 2019
DEA	Análise da viabilidade do uso de DEA em vez de MDEA em uma planta real de gás natural	Aspen HYSYS	ENRTL-PR	NAJI; ABD, 2019
MEA	Desenvolvimento de um novo método para aumentar a capacidade de absorção em uma coluna empacotada	Aspen Plus	ELECNRTL	OTITOJU <i>et al.</i> , 2020

MDEA	Estudo de diferentes tipos de ativadores para o solvente MDEA para um processo de tratamento de gás natural	Aspen Plus	ELECNRTL	ABD; NAJI, 2020
DEPG PC NMP	Avaliação computacional de solventes em uma coluna de alta eficiência utilizando diferentes modelos termodinâmicos	Aspen Plus	PC-SAFT PENG - ROBINSON RK-SOAVE PSRK	MAIA, 2018
PC	Simulação e dimensionamento de uma coluna de alta eficiência para captura de altas concentrações de CO ₂	Aspen Plus	PC-SAFT	BERNARDES, 2018
DEPG	Projeto de um removedor térmico para a dessorção do H ₂ S	ProTreat	Não especificado	DAVE <i>et al.</i> , 2020

Fonte: do Autor, 2021

A escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado na simulação para descrever o equilíbrio de fases é considerada uma das mais importantes no processo de modelagem visto que a determinação do modelo depende de uma série de fatores do processo, do sistema e principalmente do tipo de solvente. O simulador *Aspen Plus*®, utilizado nesse trabalho, apresenta uma série de modelos termodinâmicos que podem ser utilizados para o processo de absorção, como pode ser observado por meio da Tabela 6, apresentada anteriormente.

Para os solventes químicos, o simulador *Aspen Plus*® indica a utilização dos modelos AMINES e ELECNRTL, que consideram, em seus cálculos, as reações químicas que ocorrem no processo. O modelo termodinâmico AMINES se baseia no modelo desenvolvido por Kent e Eisemberg em 1976 e, segundo Coelho (2007), apresenta uma maior facilidade de convergência em comparação ao modelo ELECNRTL. Entretanto, o modelo é considerado um modelo não rigoroso, visto que não leva em consideração a não idealidade do solvente, que é computada pelo coeficiente de atividade (CHAKMA; MEISEN, 1989; LIANG *et al.*, 2015). O modelo ELECNRTL, segundo Al-Malah (2016), é considerado o mais versátil para solventes eletrolíticos, devido à sua boa capacidade de lidar com diferentes concentrações e misturas de solventes, sendo o modelo mais utilizado para solventes químicos. Nesse modelo, para os cálculos do Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) é utilizado o modelo NRTL eletrolítico e a equação de Redlich Kwong para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida e o coeficiente de fugacidade da fase vapor, respectivamente. O modelo NRTL eletrolítico, utilizado para o

cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida, foi desenvolvido por Chen *et al.* em 1982 e representa uma ampliação do modelo NRTL convencional para meios eletrolíticos.

Para os solventes físicos, usualmente são utilizados os modelos termodinâmicos PENG-ROB (Peng-Robinson), RK-SOAVE (*Predictive Soave-Redlich-Kwong*) e PC-SAFT (*Perturbed Chain – SAFT*), sendo este último o mais utilizado para esse tipo de processo (ASHKANANI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). Em 2018, Maia avaliou modelos termodinâmicos aplicáveis a altas pressões e altas composições de CO₂ em uma simulação do processo de adoçamento do gás natural com solventes físicos em colunas de absorção não convencionais. Foram avaliados, para os solventes DEPG, PC e NMP, os modelos PC-SAFT, PENG-ROB, RK-SOAVE e PSRK, que são os modelos recomendados pelo próprio simulador para processos com solventes físicos. Foi observado que os modelos PC-SAFT e RK-SOAVE apresentaram resultados de equilíbrio líquido vapor (ELV) próximos dos dados experimentais para pressões parciais até 60 bar. O modelo PSRK se apresentou vantajoso apenas para valores de pressão parcial acima de 70 bar. Dentre os modelos avaliados pela autora, o PC-SAFT se apresentou viável para uso em todos os solventes utilizados.

Diante do apresentado, optou-se por utilizar o modelo termodinâmico ELECNRTL para os solventes químicos e o modelo PC-SAFT para os solventes físicos.

2.5.2 Simulação com Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Apesar do grande aumento de estudos na literatura sobre solubilidade e absorção de gases nos solventes DES's, estes ainda não são aplicados em escala industrial, visto que os DES's são solventes novos e ainda existem poucos estudos sobre os seus comportamentos e impactos em condições operacionais. Nesse contexto, a modelagem e a simulação desses processos, juntamente à avaliação dos efeitos dos parâmetros e econômicos, se apresentam como grandes aliados para avaliar a viabilidade do uso desses solventes em escala industrial. Entretanto, segundo Alkhatib *et al.* (2020), a modelagem dos solventes DES's ainda é considerada um grande desafio devido aos seus comportamentos altamente não ideais e ligações complexas, sendo considerada pelos autores como uma tarefa assustadora.

A modelagem dos solventes DES's pode ocorrer de duas maneiras, sendo a primeira considerando os componentes HBA e HBD separados e as interações entre elas e a segunda considerando o solvente DES como um pseudocomponente indivisível, isto é, considerando a mistura HBA e HBD em suas proporções como um único componente DES (CASTILLA *et al.*, 2020). Dentre essas, a modelagem considerando os componentes individuais permite resultados

mais preditivos, entretanto, devido à grande quantidade de dados experimentais necessários e sua alta complexidade, poucos estudos utilizam essa abordagem (BAZ *et al.*, 2019). Logo, a modelagem do DES como pseudocomponente é a mais utilizada visto à sua maior facilidade de manuseio. Entretanto, nessa modelagem, além da menor predição, é necessário que o pseudocomponente seja inserido com as proporções HBA e HBD definidas, não sendo possível alterá-las durante as simulações.

A modelagem desses solventes também é limitada aos dados experimentais disponíveis na literatura, utilizados para os ajustes dos parâmetros, sendo que, quanto mais dados experimentais disponíveis, mais parâmetros serão ajustados e, conseqüentemente, melhores serão as correlações.

A solubilidade de gases em solventes DES's é usualmente modelada utilizando a abordagem de pseudocomponente com equações termodinâmicas clássicas, sendo as principais a equação de estado cúbica de Peng Robinson e o modelo NRTL-RK, no qual é usado o modelo *Non-random two-liquid* (NRTL) para o cálculo do coeficiente de atividade e o modelo Redlich-Kwong para o coeficiente de fugacidade (MIRZA *et al.*, 2015; KAMGAR *et al.*, 2017).

Dentre a grande variedade de solventes DES existentes, o solvente que apresenta mais dados experimentais disponíveis para a avaliação do seu uso em processo de absorção em escala industrial é o DES cloreto de colina com ureia na razão molar de 1 para 2. Diante disso, esse solvente é o mais estudado em processos de simulação e, por isso, foi selecionado para ser avaliado nesse trabalho, apesar de ainda apresentar limitações de dados experimentais.

O simulador *Aspen Plus*, utilizado nesse trabalho, ainda não apresenta em seu banco de dados nenhum tipo de solvente DES, sendo necessária a inserção destes no simulador. Em 2021, Fontana *et al.* realizaram a inserção do solvente DES cloreto de colina com ureia na razão 1 para 2 (ChCl/ureia (1:2)) no simulador *Aspen Plus*. Para tal, os autores utilizaram a abordagem do pseudocomponente e inseriram as principais propriedades escalares e dependentes da temperatura encontradas na literatura. A mesma metodologia utilizada por Fontana (2021) e Fontana *et al.* (2021) foi utilizada neste trabalho para a inserção do DES ChCl/ureia (1:2), a qual será apresentada posteriormente na seção de metodologia.

Na Tabela 7 são apresentados trabalhos realizados no simulador *Aspen Plus* que utilizam solventes DES para tratamento de correntes de diferentes tipos de gases, junto aos seus respectivos modelos termodinâmicos.

Tabela 7-Trabalhos de simulação de Processos utilizando solventes eutéticos profundos para tratamento de correntes de gases

Solvente	Objetivo	Software	Modelo termodinâmico	Referência
ChCl/ureia +H ₂ O	Comparação do uso do solvente DES aquoso (50%) com outros solventes para a remoção de CO ₂ de uma corrente de biogás	Aspen Plus	NRTL-RK	MA <i>et al.</i> , 2017
ChCl/ureia +H ₂ O	Avaliação do solvente DES aquoso com diferentes proporções de água para a remoção de CO ₂ de uma corrente de biogás	Aspen Plus	NRTL-RK	MA <i>et al.</i> , 2018
ChCl/ureia ChCl/EG	Modelagem e simulação da remoção de CO ₂ de um gás de gás de xisto utilizando dois solventes DES	Aspen Plus	PENG-ROBINSON	HAIDER <i>et al.</i> , 2019
ChCl/ureia ClCh/ureia + H ₂ O	Simulação da remoção simultânea de CO ₂ e H ₂ S de uma corrente de biogás junto à um processo de liquefação utilizando refrigerante misto	Aspen Plus	PENG-ROBINSON	HAIDER <i>et al.</i> , 2020
ChCl/ureia	Análise de exergia de um processo utilizando DES para a captura de CO ₂ de gás de combustão	Aspen Plus	NRTL-RK	WANG <i>et al.</i> , 2020

Fonte: do Autor, 2021

Como pode ser observado na Tabela 7, os modelos mais utilizados para solventes eutéticos nesse tipo de processo realmente são os modelos NRTL-RK e Peng-Robinson. Segundo Alkhatib *et al.* (2020), os modelos que utilizam o coeficiente de atividade, no caso o modelo NRTL-RK, costumam apresentar maior precisão quando comparados às equações de estado cúbicas, como a de Peng-Robinson. Logo, optou-se por utilizar o modelo NRTL-RK para a modelagem do solvente DES cloreto de colina com ureia (1:2) neste trabalho.

2.6 CONCLUSÃO QUANTO À REVISÃO DA LITERATURA

A partir da pesquisa realizada na literatura, foi possível observar que os estudos do uso de solventes eutéticos profundos na literatura se encontram em ascensão, porém ainda são escassos, sendo poucos os que variam as diferentes variáveis dos processos e em escala industrial. Além disso, grande parte dos trabalhos encontrados na literatura se concentram em estudos da remoção de CO₂ de diferentes gases, e raros abordam o uso desses solventes para a

remoção de H₂S. Também foi observada a existência de poucos trabalhos de absorção com o solvente Cloreto de colina com ureia no simulador *Aspen Plus*. Não foram encontrados trabalhos que avaliem o solvente DES Cloreto de colina com ureia na razão 1:2 (ChCl/ureia (1:2)) para diferentes correntes de gás natural com diferentes concentrações de CO₂ e H₂S e que comparem com os solventes convencionais em suas respectivas condições de operação.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar a inserção e a modelagem do solvente DES ChCl/ureia (1:2) no simulador *Aspen Plus*. Além de avaliar e comparar por meio de simulação e uma análise econômica, diferentes solventes químicos, físicos e o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para a remoção de gases ácidos de correntes de gás natural contendo diferentes concentrações de CO₂ e de H₂S. Avaliando de uma maneira geral o uso dos solventes para a remoção somente de CO₂, somente de H₂S e simultânea de CO₂ e H₂S.

CAPÍTULO 3: METODOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

Nesse trabalho, as simulações foram realizadas no simulador comercial *Aspen Plus*® versão 10, presente nos computadores do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O simulador Aspen Plus é considerado um dos *softwares* mais utilizados para simulações de processos industriais devido à sua alta confiabilidade dos resultados, à sua interface simples e ao seu extenso banco de dados. Todos os solventes selecionados para serem utilizados nesse trabalho se encontram presentes no simulador, com exceção do solvente verde: Solvente Eutético Profundo ClCh/ureia (1:2). Diante disso, a primeira parte do trabalho consiste na inserção do solvente DES no simulador Aspen plus. A determinação dos modelos termodinâmicos e dos parâmetros binários faltantes para cada solvente, juntamente à validação destes, compõem a segunda parte desse estudo. A terceira etapa do trabalho envolve as simulações e avaliações dos solventes para os processos de remoção somente de CO₂, somente de H₂S e simultânea de CO₂ e H₂S de correntes de gás natural. As três principais etapas mencionadas são diretamente relacionadas aos objetivos específicos desse trabalho, sendo a terceira englobando os quatro últimos.

3.1 INSERÇÃO DO SOLVENTE DES NO SIMULADOR ASPEN PLUS

O simulador Aspen Plus apresenta em seu banco de dados todos os solventes utilizados nesse trabalho, com exceção do solvente DES Cloreto de colina com ureia (1:2). Diante disso, foi necessário realizar a inserção do solvente no simulador. Como já mencionado anteriormente, a fim de facilitar os cálculos, a modelagem do DES no simulador é usualmente realizada considerando o solvente como um pseudo-componente indivisível, isto é, utilizando a abordagem de um componente pseudo-puro, apesar de ser constituído por uma mistura. Logo, nesse trabalho, o solvente cloreto de colina com ureia na razão 1:2 (ChCl/ureia (1:2)) também nomeado como Reline, foi inserido no simulador Aspen Plus como um único componente, por meio da adição de suas propriedades físico-químicas, que se dividem em propriedades independentes da temperatura, conhecidas como escalares, e as dependentes da temperatura, que são representadas por meio de equacionamentos.

A inserção das propriedades do DES no simulador foi realizada seguindo o tutorial presente no trabalho de Fontana (2021), no qual são apresentados as propriedades e o passo a passo para a inserção de todas as informações necessárias no simulador. As propriedades

escalares, obtidas experimentalmente por Mirza *et al.* (2015) e apresentadas por Fontana *et al.* (2021), são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8-Propriedades escalares do solvente DES (ChCl/ureia (1:2)) inseridas no simulador Aspen Plus

Propriedade	ChCl/ureia (1:2)
Massa molar (g/mol)	86,58
Temperatura de ebulição (K)	445,6
Temperatura crítica (K)	644,4
Pressão crítica (bar)	49,35
Volume crítico (cm ³ /mol)	254,37
Fator acêntrico - ω	0,661
Fator de compressibilidade crítica - Z_c	0,243

Fonte: FONTANA *et al.* (2021)

O equacionamento e as constantes inseridas no simulador para as propriedades dependentes da temperatura são apresentados na Tabela 9. As constantes da propriedade entalpia de vaporização foram estimadas pelo próprio simulador. Já a constante utilizada para a pressão de vapor foi utilizada para representar um valor desprezível desta propriedade, visto que, o solvente ChCl/ureia (1:2) apresenta uma baixa pressão de vapor, podendo ser considerado não volátil.

Tabela 9-Equacionamento e constantes das propriedades dependentes da temperatura do solvente DES (ChCl/ureia (1:2)) inseridas no simulador Aspen Plus

Propriedade	Equacionamento	Constantes	Referência
Viscosidade (mPa.s)	$\ln \eta = A + \frac{B}{T}$	A= -15,818 B= 6674,284	CHEMAT <i>et al.</i> , 2016
Capacidade calorífica (J/(mol.K))	$C_p = A + B \cdot T$	A= 109,586 B= 0,2324	CHEMAT <i>et al.</i> , 2016
Volume molar (cm ³ /mol)	$\bar{V} = A + B \cdot T$	A= 62,677 B= 0,0324	CHEMAT <i>et al.</i> , 2016
Tensão superficial (N/m)	$\sigma = A \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^B$	A= 0,09244 B= 0,6043	MA <i>et al.</i> , 2018

Entalpia de vaporização (J/mol)	$\Delta H(T) = A \cdot \left(\frac{1 - \frac{T}{T_c}}{1 - \frac{B}{T_c}} \right)^C$	A= 41956,2 B= 445,6 C= 0,38	ASPEN TECHNOLOGY, 2017
Pressão de vapor (bar)	$P_v = \exp (A + B \cdot T)$	A= -1·10 ²⁰	ASPEN TECHNOLOGY, 2017

Fonte: adaptado de FONTANA *et al.* (2021)

Para os cálculos das propriedades da mistura: volume molar, viscosidade e tensão superficial, o simulador utiliza o Modelo Rackett, Modelo de Andrade e a *Power Law mixing rule*, respectivamente (FONTANA *et al.*, 2021). Para validar os equacionamentos e constantes utilizadas para os parâmetros dependentes da temperatura, foram gerados dados dessas propriedades no simulador Aspen Plus, e estes comparados com os dados experimentais da literatura por meio de gráficos.

3.2 MODELAGEM DOS SISTEMAS

A primeira etapa do processo de modelagem consiste na determinação de modelos que sejam capazes de representar os processos de transferência de massa e energia que ocorrem durante o processo de absorção. Neste trabalho foi utilizado o modelo de estágios de equilíbrio, que é comumente utilizado para a modelagem das equações em operações com multicomponentes, principalmente para comparações entre diferentes tipos de solventes (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Para predição dos dados de Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) nas simulações são utilizados os modelos termodinâmicos, que dependem diretamente das características dos processos e dos tipos de solventes.

3.2.1 Modelo de equilíbrio

O modelo de estágios de equilíbrio considera que todas as fases que saem de um determinado estágio se encontram em equilíbrio entre si e, devido à sua forma simplificada, é muito utilizado para modelar as equações de operações com sistemas multicomponentes (TAYLOR e KRISHNA, 1993). Com esse modelo é possível analisar os efeitos das principais variáveis dos processos de separação e, com isso, avaliar e comparar a eficácia de diferentes tipos de solventes químicos (LIU *et al.*, 2016; KAZMI *et al.*, 2019), físicos (PASCU *et al.*,

2017; ZHANG *et al.*, 2020) e eutéticos profundos (HAIDER *et al.*, 2019; HAGHBAKSHSH; RAEISSI, 2019; HAIDER *et al.*, 2020).

No modelo de equilíbrio são considerados estágios teóricos, nos quais todas as correntes que deixam os respectivos estágios se encontram em equilíbrio entre si. O conjunto de equações que representa o modelo é conhecido como MESH, sendo composto por equações de balanço material (M), equações de equilíbrio de fases (E), equações de somatório das frações molares (S) e equações de balanço de energia (H) (SEADER *et al.*, 2006).

3.2.2 Modelos termodinâmicos

Além da determinação do modelo de equilíbrio é também necessário determinar os modelos termodinâmicos que serão adotados para descrever o equilíbrio de fases. Como mencionado anteriormente, a escolha do modelo termodinâmico é uma etapa fundamental da modelagem de processos e depende do tipo de solvente a ser utilizado. A determinação dos modelos para cada tipo de solvente foi realizada com base nos trabalhos encontrados na literatura, já discutidos e apresentados anteriormente no referencial teórico deste trabalho. Os modelos termodinâmicos utilizados para os solventes nesse trabalho são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10-Solventes selecionados para as correntes de gás natural

Solventes	Nome do modelo no Simulador Aspen Plus	Descrição	Referências
Químicos (Soluções aquosas de MEA e DEA)	ELECNRTL	- <u>Coefficiente de atividade:</u> NRTL eletrolítico - <u>Coefficiente de fugacidade:</u> Redlich-Kwong	LIU <i>et al.</i> , 2016 LAW <i>et al.</i> , 2018 UDARA <i>et al.</i> , 2020 XIN <i>et al.</i> , 2020
Físicos (PC, DEPG e PC)	PC-SAFT	EOS: Perturbed Chain –SAFT	PARK <i>et al.</i> , 2015 ASHKANANI <i>et al.</i> , 2020 ZHANG <i>et al.</i> , 2020
DES (ChCl/ureia (1:2))	NRTL-RK	- <u>Coefficiente de atividade:</u> NRTL - <u>Coefficiente de fugacidade:</u> Redlich-Kwong	MA <i>et al.</i> , 2017 MA <i>et al.</i> , 2018 ALDAWSARI <i>et al.</i> , 2020 WANG <i>et al.</i> , 2020

Fonte: do Autor (2021)

O modelo ELECNRTL, selecionado para os solventes químicos, não apresenta em seus dados as equações de equilíbrio que ocorrem durante a absorção química, sendo necessária a inserção destas no simulador. A inserção pode ser realizada manualmente ou por meio da importação dos pacotes de dados eletrolíticos, também conhecidos como *inserts*. Neste trabalho, optou-se por utilizar os pacotes de dados eletrolíticos, visto que são sugeridos e validados pelo próprio simulador Aspen plus (ASPEN TECHNOLOGY, 2017). Nesses pacotes, além das equações envolvidas para os processos e suas respectivas constantes de equilíbrio, também são inseridos os parâmetros unitários e binários necessários para os processos. Devido a essas vantagens, esses pacotes são frequentemente utilizados em estudos de absorção com aminas, principalmente para processos que envolvem o modelo de equilíbrio, como neste trabalho (LIU *et al.*, 2016). Os pacotes de dados para as aminas MEA e DEA são válidos para frações mássicas de até 30%, equivalentes às frações molares de 11% e 7% para MEA e DEA, respectivamente.

3.2.2.1 Parâmetros binários dos modelos termodinâmicos

Os modelos termodinâmicos selecionados para uso nesse trabalho apresentam em seu equacionamento o parâmetro de interação binário, que é responsável por contabilizar as interações intermoleculares entre os pares de moléculas e, conseqüentemente, apresentam grande influência sobre os cálculos de equilíbrio. Esses parâmetros são representados por equações que relacionam a temperatura com coeficientes constantes, os quais são determinados por meio de regressões matemáticas de dados experimentais de equilíbrio termodinâmico. No banco de dados dos simuladores *Aspen Plus* é encontrada uma grande variedade de conjunto de dados para o cálculo dos parâmetros binários de diferentes pares de moléculas. Entretanto, nem sempre todos os pares estão presentes e, diante disso, recomenda-se a inserção desses parâmetros no simulador.

Os coeficientes binários ausentes dos solventes físicos (PC, DEPG e NMP) e do solvente DES foram determinados por meio de regressões matemáticas com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor encontrados na literatura. As regressões foram realizadas no próprio simulador, utilizando a ferramenta *Regression* e a metodologia apresentada por Maia (2018). Os coeficientes obtidos pelas regressões para os pares binários do solvente, foram validados por meio da comparação de dados ELV, obtidos pelo simulador, com os dados experimentais presentes na literatura.

Para os solventes químicos a obtenção dos parâmetros binários ocorre de maneira mais complexa, visto que, além das moléculas, deve-se levar em consideração as interações binárias eletrolíticas. Entretanto, como já mencionado, nesse trabalho utilizou-se o pacote de dados eletrolíticos (*inserts*), sugerido e validado pelo próprio simulador (ASPEN TECHNOLOGY, 2017). Ao se inserir o pacote eletrolítico, todos os parâmetros, inclusive os binários moleculares e eletrolíticos, são preenchidos automaticamente para cada tipo de amina.

3.2.2.2 Validação dos modelos termodinâmicos

Para validar os modelos termodinâmicos selecionados, foram gerados dados de ELV pelo simulador, e estes foram comparados com os dados experimentais da literatura por meio de gráficos de pressão parcial (pressão do sistema multiplicada pela fração molar do gás) do gás a ser removido (CO_2 e H_2S) em função do *load*, que representa a razão do número de moles do gás ácido presente na fase líquida após a absorção e o número de moles do solvente, também na fase líquida. Esse gráfico permite relacionar a quantidade de moles de gás ácido que é absorvido por um mol de solvente em uma determinada pressão parcial. Os gráficos foram realizados utilizando os modelos termodinâmicos selecionados para cada conjunto gás ácido/solvente e a metodologia utilizada para a obtenção desses dados no simulador Aspen Plus foi a apresentada por Coelho (2007).

A validação do modelo termodinâmico não foi realizada para os solventes químicos, visto que, o modelo termodinâmico e todos os parâmetros destes solventes foram inseridos por meio dos pacotes eletrolíticos, já verificados e aprovados pelo próprio simulador (ASPEN TECHNOLOGY, 2017).

3.3 ESTUDO DOS SOLVENTES PARA OS PROCESSOS DE TRATAMENTO DOS GASES

Após a validação dos modelos termodinâmicos, foram iniciados os estudos dos solventes para os processos de tratamento de diferentes correntes de gás natural. As correntes de gás natural foram tratadas para apresentarem quantidades de CO_2 e H_2S dentro das especificadas pela ANP na Resolução ANP n° 16/2008. A resolução determina uma quantidade máxima de 3% molar de CO_2 e 10 mg/m^3 de H_2S , equivalente a, aproximadamente, 0,00005% molar H_2S . A transformação de mg/m^3 para fração molar, apresentada pela Equação 4, é

realizada em função da densidade e da massa molar de H₂S (MM_{H₂S}) e da massa molar do gás natural tratado (MM_{GN}).

$$\% \text{ molar de H}_2\text{S} = \frac{\text{Concentração mássica de H}_2\text{S}}{\text{Densidade do gás} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \cdot 10^6} \cdot \frac{\overline{MM}_{GN}}{\overline{MM}_{H_2S}} \quad (4)$$

Para as análises de remoção foram selecionadas quatro correntes de gás natural hipotéticas. As duas primeiras correntes de gás natural, com composição molar baseada nos trabalhos de Barry *et al.* (2016) e Rezakazemi; Zhang, (2017), foram selecionadas com o intuito de se avaliar a remoção somente de CO₂, na ausência de H₂S, sendo estas com intermediária e alta concentração de CO₂ na corrente, respectivamente. A concentração intermediária utilizada foi de valores típicos de gases naturais encontrados na literatura e a alta foi selecionada devido às jazidas de gás natural encontradas recentemente com altos valores de CO₂. Para a análise de remoção somente de H₂S foi selecionada uma corrente hipotética de gás natural, com composição molar baseada no estudo de Sarker (2016), em que a quantidade de CO₂ presente já se apresenta dentro dos valores determinados pela ANP, sendo necessária a remoção apenas do gás ácido H₂S. As composições molares apresentadas no trabalho de Zahid (2019) foram utilizadas para a corrente hipotética 4, para a avaliação da remoção simultânea de CO₂ e H₂S. As composições das correntes hipotéticas de gás natural utilizadas nesse trabalho e suas respectivas temperaturas críticas, calculadas pelo simulador, são apresentadas na Tabela 11. As propriedades críticas de cada elemento são apresentadas no ANEXO I.

Tabela 11-Composições das correntes hipotéticas de gás natural

Componentes	Correntes de Gás Natural			
	Gás 1	Gás 2	Gás 3	Gás 4
CO ₂	0,0920	0,2500	0,0200	0,0830
H ₂ S	-	-	0,0170	0,0206
CH ₄	0,7968	0,7400	0,9152	0,8247
C ₂ H ₆	0,0899	-	0,0390	0,0162
C ₃ H ₈	0,0040	-	0,0088	0,0033
n-Butano	0,0101	-	-	0,0039
N ₂	0,0072	0,0100	-	0,0483
Temperatura Crítica (°C)	-59,19	-54,82	-46,67	-69,13

Fonte: do Autor (2021)

Como pode-se observar, as temperaturas críticas das misturas de gás natural apresentam valores muito menores do que a temperatura mínima de 0 °C utilizada nas análises desse trabalho, garantindo, então, o estado gasoso das correntes de gás natural.

A vazão de alimentação utilizada foi baseada no trabalho de Coelho (2007) e foi fixada para todas as correntes. Devido à grande variedade de especificações das correntes de gás natural encontradas com esses teores de CO₂, os valores de temperatura e pressão da corrente de gás foram adotados arbitrariamente, de forma que apresentassem valores intermediários entre os encontrados na literatura (DASHTI *et al.*, 2015; JASSIM, 2016; ZAHID, 2020).

Os solventes utilizados em cada corrente foram pré-determinados com base nas suas características, nas vantagens e desvantagens apresentadas anteriormente nas Tabelas 3 e 4, e nos trabalhos encontrados na literatura. A Tabela 12 apresenta os solventes que foram avaliados para cada corrente de gás e seus respectivos teores de contaminantes.

Tabela 12-Solventes selecionados para as correntes de gás natural

Objetivo análise	Correntes de Gás Natural	Teor contaminantes (%mol)	Solventes Avaliados
Remoção somente CO ₂	Gás 1 (Barry <i>et al.</i> , 2016)	CO ₂ : 9,20 %	MEA DEA DEPG DES – ChCl/ureia (1:2)
	Gás 2 (Rezakazemi; Zhang., 2017)	CO ₂ : 25,00 %	DEPG PC NMP DES – ChCl/ureia (1:2)
Remoção somente H ₂ S	Gás 3 (Sarker, 2016)	CO ₂ : 2,00 % H ₂ S: 1,70 %	MEA DEA DEPG DES – ChCl/ureia (1:2)
Remoção CO ₂ e H ₂ S	Gás 4 (Zahid, 2019)	CO ₂ : 8,30 % H ₂ S: 2,06%	MEA DEA DEPG DES – ChCl/ureia (1:2)

Fonte: do Autor (2021)

Nesse trabalho, para a avaliação dos solventes para cada corrente de gás natural, foram simulados os processos completos de adoçamento que envolvem as simulações da coluna absorvedora, do processo de recuperação e o reciclo do solvente, fechando o processo. Após a simulação dos processos completos, os solventes foram avaliados quanto à razão de vazões de

solvente e gás (L/G), perda de CH₄ (principal componente do gás natural), perda de solvente, energia requerida no processo completo e análise do Custo Anual Total (TAC).

Para se determinar as principais condições de operações dos processos completos de cada solvente, para as diferentes correntes de gás natural, foram realizadas análises de sensibilidade nos principais equipamentos dos processos. Após as simulações dos processos completos foi realizada a análise econômica.

3.3.1. Análises de Sensibilidade

As análises de sensibilidade foram realizadas com o intuito de analisar e determinar os parâmetros dos principais equipamentos presentes nos processos: a coluna absorvedora e a coluna de recuperação. Nos processos, as análises de sensibilidade das colunas foram realizadas separadamente, sendo primeiro avaliados e determinados os parâmetros da coluna de absorção e, posteriormente, os da coluna de recuperação. Esses parâmetros foram avaliados de maneira individual enquanto que os demais foram mantidos constantes com valores pré-determinados com base na literatura.

Após a determinação das condições de operação, para cada solvente, os processos completos, incluindo o reciclo do solvente, foram simulados. Como já mencionado nos capítulos anteriores, os processos completos de adoçamento com os diferentes tipos de solventes se diferem entre si, principalmente na etapa de recuperação dos solventes. Logo, os parâmetros e as faixas analisadas nas análises de sensibilidade variaram de acordo com o tipo de solvente e com os gases ácidos a serem tratados em cada processo. Nos próximos tópicos serão apresentadas as análises de sensibilidade e a análise econômica realizadas para os diferentes tipos de solventes.

3.3.1.1 Análises de Sensibilidade das colunas absorvedoras

Os parâmetros avaliados para as colunas absorvedoras de cada tipo de solvente são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13-Parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade das colunas de absorção

Solventes	Coluna de Absorção	Respostas
Aminas aquosas	- Fração mássica de amina e razão das vazões de solvente e gás (L/G) - Temperatura de entrada do solvente - Pressão de operação	- Concentração molar de CO ₂ - Quantidade de H ₂ S (mg/m ³)
Solventes Físicos	- Temperatura de entrada do solvente - Pressão de operação	
Solvente DES-ChCl/ureia (1:2)	- Temperatura de entrada do solvente - Pressão de operação - Número de estágios	

Fonte: do Autor (2021)

Para os solventes químicos, as primeiras análises na coluna absorvedora foram realizadas para a determinação da fração mássica de amina, visto que, como já mencionado, as aminas não são utilizadas em sua forma pura, mas sim como soluções aquosas. Para essas análises, as frações mássicas de cada amina foram apresentadas em função da razão L/G e da fração molar de CO₂ (quando remoção somente de CO₂), da quantidade de H₂S (quando remoção somente de H₂S) e de ambas para a simulação simultânea. Após a determinação da fração mássica das aminas nos processos, foram realizadas as demais análises de sensibilidade para a coluna de absorção. Os parâmetros temperatura da corrente de entrada do solvente e pressão de operação foram avaliados em conjunto para todos os tipos de solventes, visto que, são os principais fatores termodinâmicos que influenciam no processo de absorção.

Em processos com colunas de absorção em condições de equilíbrio, o número de estágios não apresenta tanta influência sobre o processo em comparação à razão L/G, principal critério para avaliação dos solventes nesse trabalho. Diante disso, optou-se por fixar, com base na literatura, o número de estágios para os solventes químicos e solventes físicos, avaliando esse parâmetro apenas para o solvente DES - ChCl/ureia (1:2), escasso na literatura.

A partir dos resultados das análises de sensibilidade da coluna de absorção, foram selecionadas as condições de operação de cada parâmetro, e estas fixadas. Em seguida, determinou-se, por meio da ferramenta *Design Specification* do simulador, a razão L/G necessária para se obter o gás natural com as quantidades de CO₂ e H₂S especificadas pela ANP: 3%mol para o CO₂ e 10 mg/m³ para o H₂S (aproximadamente 0,00005%mol). Isto é, avaliou-se a razão L/G necessária para se obter o gás natural dentro das especificações da ANP, utilizando as condições de operação determinadas nas análises de sensibilidade.

Após a determinação da razão L/G, avaliou-se a porcentagem de CH₄ absorvida pelos solventes. Para os processos em que a quantidade absorvida foi baixa, como na dos solventes químicos, iniciaram-se as simulações das etapas de recuperação dos solventes. Para os solventes físicos e o solvente DES, que a absorção foi maior, foi necessário retornar com o CH₄ perdido para a coluna de absorção, visto que, o CH₄ é o principal componente do gás natural.

Para os solventes físicos, a separação do CH₄ dos solventes é realizada por um vaso *flash* com valores de pressão determinados de acordo com a pressão total de operação da coluna de absorção (P), usualmente com valores entre P/2 e P/3 (pressão da coluna dividida por 2 e dividida por 3), na qual, a corrente de topo, contendo o CH₄ é enviada de volta para a coluna de absorção, para a reabsorção deste gás (KOHL; NIELSEN, 1997; MITRA, 2015). Entretanto, parte dos gases ácidos absorvidos pelos solventes retornam junto com o CH₄ para a reabsorção, sendo necessário então, ajustar novamente e da mesma forma, a razão L/G do processo para se obter o gás natural com as especificações da ANP.

Para o solvente DES, em determinados processos, para se obter uma maior recuperação de CH₄, além do primeiro vaso *flash*, foi necessário o retorno da corrente de topo de um segundo vaso *flash*, comumente usados em processos com DES's e líquidos iônicos (LIU *et al.*, 2016; HAIDER *et al.*, 2019). Nesses processos, a pressão do segundo vaso *flash* foi avaliada e determinada por uma análise de sensibilidade com as respostas em função da razão L/G, perda de CH₄ e energias do compressor e do trocador de calor, equipamentos necessários para os ajustes de temperatura e pressão da corrente de recuperação.

3.3.1.2 Análises de Sensibilidade das colunas de recuperação/regeneração

A coluna de recuperação/regeneração está presente no processo de recuperação de parte dos processos analisados nesse trabalho, como demonstrado pela Tabela 14.

Tabela 14-Etapa de recuperação de cada tipo de processo

Solventes	Processo	Respostas
Aminas aquosas	Somente CO ₂ CO ₂ e H ₂ S	Coluna de Regeneração
Solventes Físicos e DES- ChCl/ureia (1:2)	Somente CO ₂ CO ₂ e H ₂ S	Série de <i>Flashes</i> Coluna de Recuperação

Fonte: do Autor (2021)

Nesses processos, assim como na coluna de absorção, foram realizadas análises de sensibilidade, para avaliar e determinar os valores dos principais parâmetros que interferem na coluna de recuperação/regeneração. Para a solução aquosa de MEA, antes das análises de sensibilidade, foi realizada uma análise da pressão da coluna de regeneração em função da quantidade de CO₂ removido do solvente (%) e da temperatura do refeedor (°C). Essa análise teve como objetivo determinar a pressão da torre de regeneração de todos os processos deste trabalho envolvendo soluções aquosas de aminas.

Os demais parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade das colunas de recuperação são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15-Parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade das colunas de recuperação

Solventes	Coluna de Recuperação	Respostas
Aminas aquosas		
Solventes Físicos	- Número de estágios - Razão de Refluxo - Temperatura de entrada	- Energia do refeedor - Recuperação de CO ₂ e H ₂ S (%)
Solvente DES- ChCl/ureia (1:2)		

Fonte: do Autor (2021)

Para todos os processos foram avaliados o número de estágios, a razão de refluxo e a temperatura de entrada da corrente na coluna, em função da energia requerida pelo refeedor e pela recuperação do CO₂ e do H₂S, sendo a porcentagem de recuperação calculada com base na quantidade de gases ácidos que entram junto ao solvente na coluna de regeneração e que são eliminados na corrente de topo da coluna. Mais detalhes sobre os processos serão apresentados na seção de resultados e discussões.

3.3.2 Simulações dos processos completos de adoçamento dos gases natural

Após as simulações das colunas de absorção e dos processos de recuperação dos solventes, foram realizadas as simulações completas dos processos, envolvendo o reciclo do solvente tratado para a coluna absorvedora. Com as simulações dos processos completos concluídas, os solventes foram avaliados quanto à razão L/G, perda de CH₄, energia total requerida no processo e perda de solvente.

Como já mencionado, os processos completos se diferem de acordo com o tipo de solvente e com os gases ácidos a serem tratados logo, os detalhes dos equipamentos e dos processos de reciclo de cada processo e solvente serão apresentados na Seção 4 deste trabalho.

3.3.3 Análise Econômica

Após a simulações dos processos completos, foram realizadas as análises econômicas para se determinar o Custo Anual Total (TAC, em inglês, total annual costs) para cada tipo de solvente.

Segundo Luyben (2013), o TAC é obtido pela soma do custo de utilidades com o custo de investimento de capital, sendo este último, o custo dos equipamentos dividido pelo período de retorno, como apresentado na Equação 5.

$$TAC \left(\frac{\$}{\text{ano}} \right) = \frac{\text{Custo dos equipamentos}}{\text{Período de retorno}} + \text{Custo de utilidades} \quad (5)$$

Neste trabalho, foi utilizado um período de retorno de 3 anos (LUYBEN, 2013; KAZMI *et al.*, 2019) e um total de 330 dias de operação por ano (QIU *et al.*, 2014).

Os custos dos equipamentos utilizados nesse trabalho foram calculados por meio das equações de projeto de cada equipamento, apresentadas na Tabela 16. A atualização destes custos foi realizada por meio do Índice de Custo de Planta de Engenharia Química - CEPCI para o ano de 2019, no valor de 607,5.

Tabela 16-Equações de projeto utilizada para os cálculos de custo de cada equipamento

Colunas de absorção/ recuperação/ regeneração

$$\text{Custo} = \text{Custo da coluna} + \text{Custo dos pratos} \quad (6)$$

$$\text{Custo coluna} = \frac{\text{CEPCI}}{113,6} \cdot 937,635 \cdot D^{1,066} \cdot L^{0,802} \cdot (2,18 + F_p) \quad (7)$$

$$\text{Custo prato} = \frac{\text{CEPCI}}{113,6} \cdot 97,243 \cdot D^{1,55} \cdot L \cdot 2,7 \quad (8)$$

$$L = 1,2 \cdot 0,6096 \cdot N_{\text{total}} \quad (\text{absorção}) \quad (9)$$

$$L = 1,2 \cdot 0,6096 \cdot (N_{\text{total}} - 2) \quad (\text{Recuperação e regeneração}) \quad (10)$$

Vaso Flash

$$Custo = \frac{CEPCI}{113,6} \cdot 937,635 \cdot D^{1,066} \cdot L^{0,802} \cdot (2,18 + F_p) \quad (11)$$

$$L = 1,2 \cdot D \quad (12)$$

$$D = 15300 \cdot \sqrt{\frac{V_g \cdot \mu_g}{(\rho_L - \rho_G)}} \quad (13)$$

Trocadores de calor / Refervedor / Condensador

$$Custo = \frac{CEPSI}{113,6} \cdot 474,51 \cdot A^{0,65} \cdot (1,35 + 2,29 + F_p) \quad (14)$$

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{LM}} \quad (15)$$

$$U = 0,852 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2) \text{ (Condensador e resfriadores)} \quad (16)$$

$$U = 0,568 \text{ kW}/(\text{K} \cdot \text{m}^2) \text{ (Refervedor e aquecedores)} \quad (17)$$

Compressor

$$Custo = \frac{CEPCI}{113,6} \cdot 517,5 \cdot Pot^{0,82} \cdot 3,11 \quad (18)$$

Bomba

$$Custo = \frac{CEPCI}{394} \cdot (1,89 + 1,89 \cdot F_p) \cdot \exp[3,4771 + 0,1350 \cdot \log_{10}(Pot) + 0,1438 \cdot (\log_{10}(Pot))^2] \quad (19)$$

Fonte: DOUGLAS (1998), LUYBEN (2013), TURTON *et al.* (2018)

Sendo, D (m) o diâmetro, L (m) a altura, Fp o fator de pressão apresentado para cada equipamento e pressão no ANEXO II, N_{total} o número de estágios da coluna, Vg (m³/s) a vazão volumétrica do gás, μ_g (kg/m.s) a viscosidade da fase gasosa, ρ_L e ρ_G (kg/m³) as densidades do líquido e gás, U (kW/(K.m²)) o coeficiente de transferência de calor e Pot (kW e hp) a potência.

O cálculo do custo das utilidades é realizado por meio do custo da utilidade multiplicado pela quantidade utilizada desta em tonelada por ano. O preço de cada utilidade utilizada nesse trabalho é apresentado na Tabela 17.

Tabela 17-Preço das utilidades utilizadas nesse trabalho

Utilidade	Custo
Energia Elétrica	0,0674 \$/kWh
Utilidade Fria - Água (30°C, 1 atm)	0,0157 \$/tonelada
Utilidade Fria – Água (15°C, 1 atm)	4,77 \$/GJ
Utilidade Quente – Vapor (160°C, 5,13 atm)	9,45 \$/tonelada
Utilidade Quente – Vapor (184 °C, 10 atm)	9,54 \$/tonelada

Fonte: TURTON *et al.* (2018)

3.4 Conclusão do capítulo metodologia para o desenvolvimento do trabalho

Nesse capítulo, foram explicadas todas as metodologias utilizadas nas três principais etapas desse trabalho: a inserção do solvente DES no simulador, a modelagem do sistema com a validação dos modelos termodinâmicos e o estudo dos solventes para os processos de adoçamento de gás natural. As duas primeiras etapas são relacionadas aos dois primeiros objetivos específicos, enquanto a terceira engloba todos os demais.

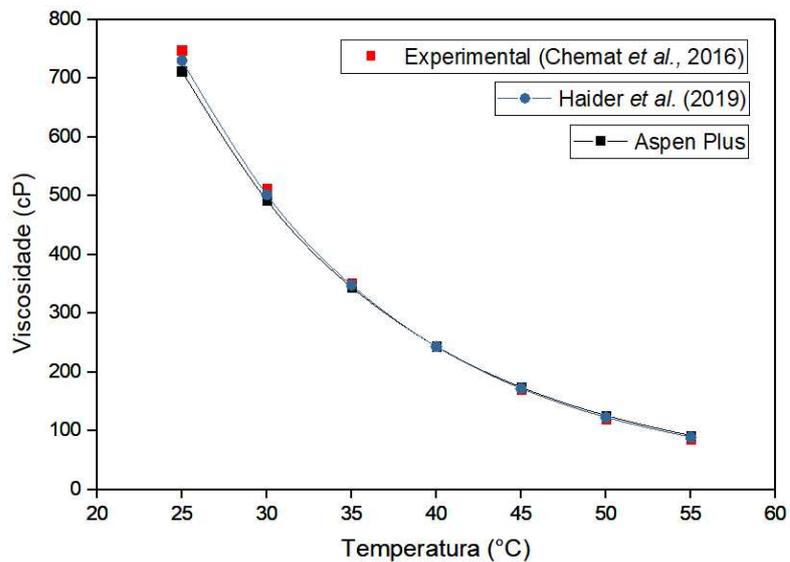
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo, os resultados e as discussões serão apresentados de acordo com as etapas apresentadas na seção metodologia e de acordo com os objetivos específicos. Na primeira parte são apresentados os gráficos utilizados para a validação dos parâmetros inseridos do solvente cloreto de colina com ureia na razão 1:2 (DES). A validação dos modelos termodinâmicos utilizados para o solvente físico DEPG e para o solvente DES ChCl/ureia (1:2) é mostrada na segunda parte. Em seguida, são apresentados os resultados das simulações para a absorção somente de CO₂, somente de H₂S e de CO₂ e H₂S simultaneamente de correntes de gás natural, nas seções três, quatro e cinco, respectivamente. Na sexta seção é apresentada uma conclusão geral sobre as análises dos solventes.

4.1 VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS INSERIDOS PARA O SOLVENTE DES

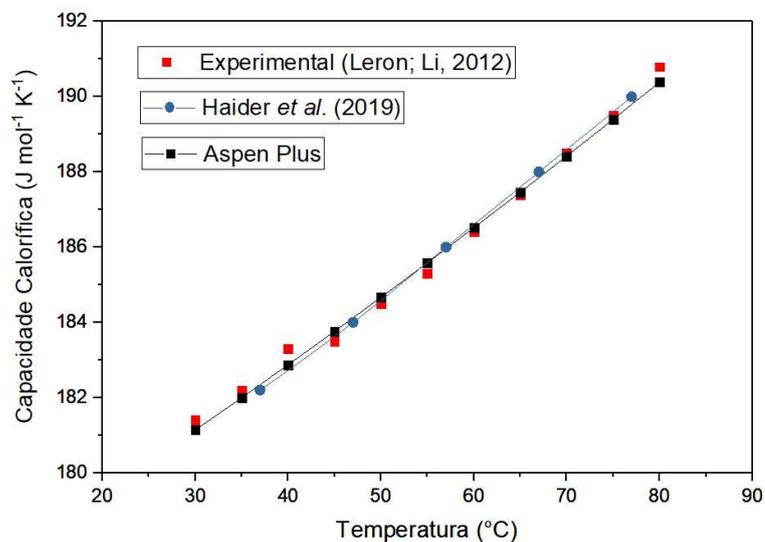
Devido à ausência do solvente DES ChCl/ureia (1:2) no simulador, foi necessária a sua inserção por meio da adição das propriedades dependentes e independentes da temperatura. As propriedades dependentes da temperatura foram adicionadas de forma equacionada e, por isso, foi necessária a validação destas. Para tal, foram obtidos gráficos dessas propriedades em função da temperatura no simulador, e estes comparados com resultados experimentais encontrados na literatura e com os dados simulados por Haider *et al.*, 2019. As comparações entre os valores simulados e experimentais para as propriedades: viscosidade, capacidade calorífica, densidade e superfície de tensão, do solvente DES ChCl/ureia (1:2), são apresentadas nas Figuras 5, 6, 7 e 8, respectivamente.

Figura 5-Comparação entre os dados de viscosidade do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Chemat *et al.* (2016), os dados simulados por Haider *et al.* (2019) e os dados gerados neste trabalho



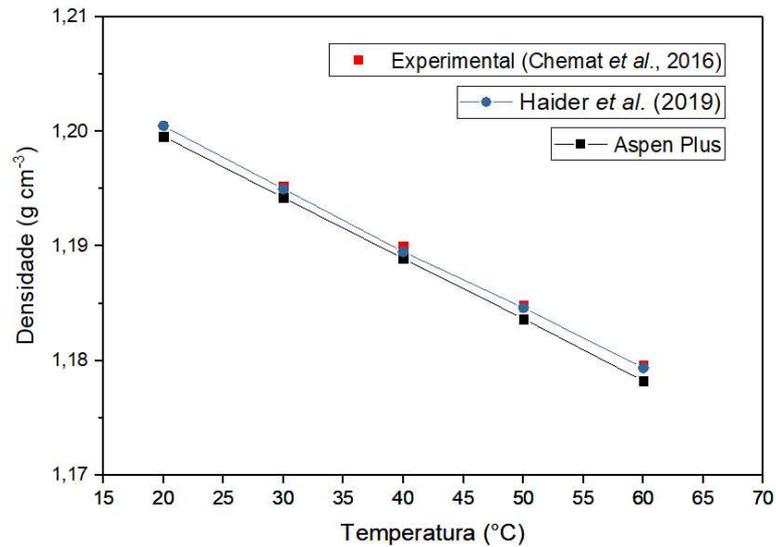
Fonte: do Autor (2021)

Figura 6-Comparação entre os dados de capacidade calorífica do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Leron e Li (2012), os dados simulados por Haider *et al.* (2019) e os dados gerados neste trabalho



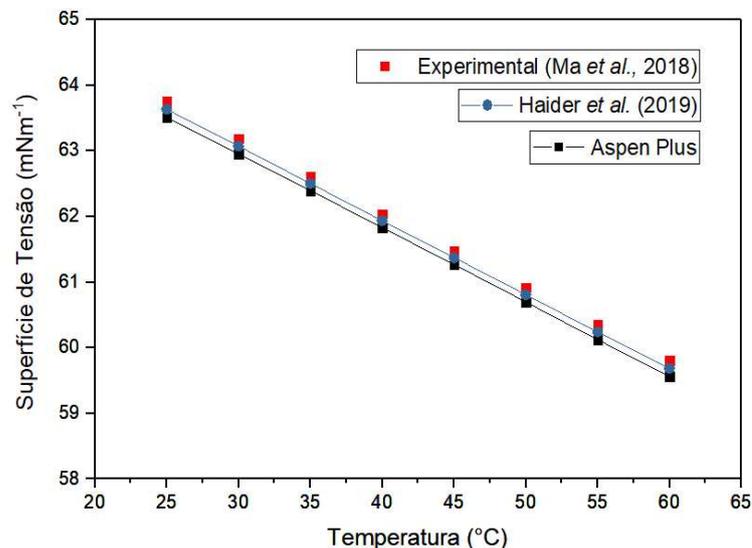
Fonte: do Autor (2021)

Figura 7-Comparação entre os dados de densidade do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Chemat *et al.* (2014), os dados simulados por Haider *et al.* (2019) e os dados gerados neste trabalho



Fonte: do Autor (2021)

Figura 8-Comparação entre os dados de superfície de tensão do solvente ChCl/ureia (1:2) obtidos experimentalmente por Ma *et al.* (2018), os dados simulados por Haider *et al.* (2019) e os dados gerados neste trabalho



Fonte: do Autor (2021)

Pode-se observar nas Figuras 5-8 que as equações utilizadas no simulador *Aspen Plus* foram capazes de representar de forma satisfatória as propriedades em função da temperatura.

Também é possível observar que quanto maior a temperatura, maior o valor da capacidade calorífica enquanto que, para as demais propriedades o efeito é contrário. Analisando a Figura 5, pode-se observar que a viscosidade do solvente DES ChCl/ureia (1:2) a

25°C apresenta um valor de 750 cP, extremamente alto, quando comparado por exemplo à viscosidade da água a 25 °C, de 0,8903 cP (KORSON *et al.*, 1969). O alto valor de viscosidade é considerado a principal desvantagem do ChCl/ureia (1:2), entretanto é interessante observar que o aumento da temperatura permite uma redução significativa desse valor. Devido a isso, a grande maioria das análises experimentais de solubilidade de diferentes gases em ChCl/ureia (1:2) puro, são realizadas com temperaturas a partir de 35 °C (MIRZA *et al.*, 2015; XIE *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2019). Devido a essa condição, nesse trabalho, a temperatura mínima utilizada para as avaliações e processos de absorção foi de 35 °C.

Por se tratar de um componente não volátil, a propriedade pressão de vapor, também dependente da temperatura, foi adicionada de forma que o simulador compreendesse a não volatilidade e que a propriedade fosse considerada nula. O valor obtido pelo simulador para essa propriedade foi de 1×10^{-50} atm.

4.2 VALIDAÇÃO DOS PARÂMETROS BINÁRIOS E MODELOS TERMODINÂMICOS

Como já mencionado anteriormente, o simulador não apresenta em seu banco de dados todos os parâmetros binários dos solventes com os componentes das correntes de gás natural e, por isso, foram realizadas regressões com os dados disponíveis na literatura, para a determinação destes. Entretanto, não foram encontrados dados de interações binários ou de equilíbrio para todos os pares solvente/gás e, devido a isso, para esses casos utilizou-se um valor nulo de parâmetro de interação binário, assim como nos trabalhos de Bernardes (2018) e Maia (2018).

Após a adição dos parâmetros binários faltantes no programa para cada solvente, os modelos termodinâmicos foram avaliados quanto à capacidade de ajuste aos dados de equilíbrio líquido vapor.

4.2.1 Solvente Eutético Profundo (DES)

Devido à ausência do solvente DES ChCl/ureia (1:2) no simulador, foi necessária a inserção de todos os parâmetros binários para este solvente. Na literatura, foram encontrados apenas dados de solubilidade do solvente DES ChCl/ureia (1:2) com os gases CO₂, H₂S, CH₄ e N₂. Também foram encontrados dados de Equilíbrio Líquido Vapor (ELV) para o par DES/água.

Para as simulações com o solvente DES ChCl/ureia (1:2) e os solventes químicos, os gases presentes no sistema foram considerados como componentes de Henry, assim como nos trabalhos de Pinto *et al.* (2013), Liu *et al.* (2016), XIE *et al.* (2016), ASPEN TECHNOLOGY (2017), Ma *et al.* (2018), Barbosa *et al.* (2019), Barbosa *et al.* (2020). Segundo Smith (2007), para componentes que apresentam temperaturas críticas inferiores às temperaturas de operação, nesse trabalho a partir de 35 °C, deve ser utilizada a Lei de Henry, como é caso do CH₄ que apresenta temperatura crítica de -82 °C (ATKINS; PAULA, 2006). Logo, as regressões foram realizadas para determinar os coeficientes dos parâmetros de interação binários para os cálculos das constantes de Henry e para os coeficientes dos parâmetros binários do modelo NRTL. Os valores obtidos pelas regressões para os coeficientes dos pares binários para Henry e o modelo NRTL são apresentados nas Tabelas 18 e 19, respectivamente.

Tabela 18-Coeficientes obtidos por regressão para os parâmetros de interação binário HENRY para o solvente DES

Pares binários	A _{ij}	B _{ij}	C _{ij}	D _{ij}	Referência
DES/CO ₂	1286,23	-33605,6	-225,754	0,393756	LERON <i>et al.</i> , 2013
DES/H ₂ S	-1057,9	27495,5	185,355	-0,291619	LIU <i>et al.</i> , 2019
DES/CH ₄	27,0566	211,909	-5,1407	0,0248045	XIE <i>et al.</i> , 2016
DES/N ₂	236,873	-357,634	-48,3797	0,154779	XIE <i>et al.</i> , 2016

Fonte: do Autor (2021)

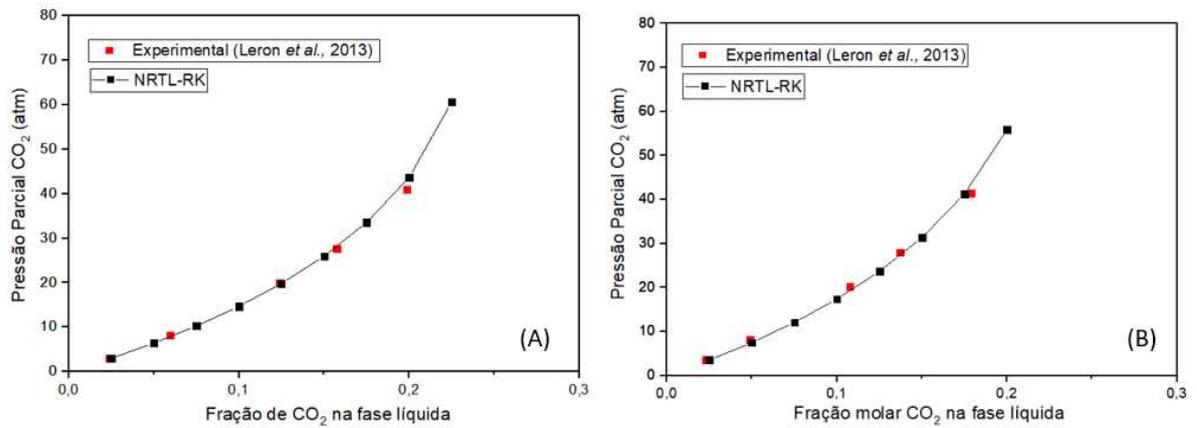
Tabela 19-Coeficientes obtidos por regressão para os parâmetros de interação binário NRTL para o solvente DES

Pares binários	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	Referência
DES/CO ₂	2,15902	-5,26533	-951,903	1920,22	0,453066	LERON <i>et al.</i> , 2013
DES/H ₂ S	2,178	-8,57499	-1894,61	4520,21	0,182004	LIU <i>et al.</i> , 2019
DES/CH ₄	224,512	-0,9	-67717,8	-0,9	0,103787	XIE <i>et al.</i> , 2016
DES/N ₂	98,7072	-0,9	-7576,71	-0,9	0,0267045	XIE <i>et al.</i> , 2016
DES/H ₂ O	0	0	-454,174	1311,64	0,3	PENG <i>et al.</i> , 2017

Fonte: do Autor (2021)

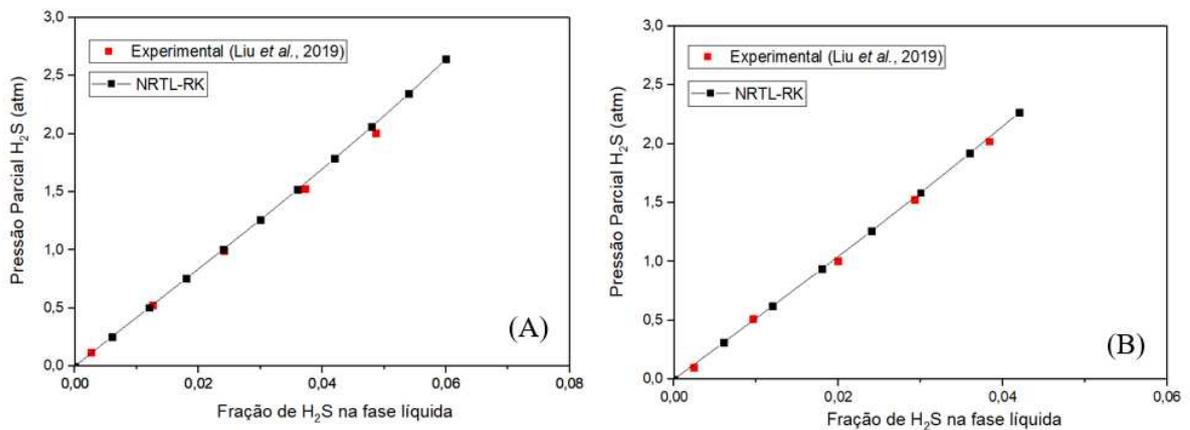
Os coeficientes obtidos para os pares binários foram validados por meio da comparação dos dados de ELV gerados pelo simulador com os dados experimentais da literatura. As comparações dos dados para os pares DES/CO₂, DES/H₂S, DES/CH₄, DES/N₂ e DES/H₂O, são apresentados nas Figuras 9, 10, 11, 12, 13, respectivamente.

Figura 9-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Leron *et al.* (2013) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/CO₂ nas temperaturas de (A) 30 °C e (B) 40 °C



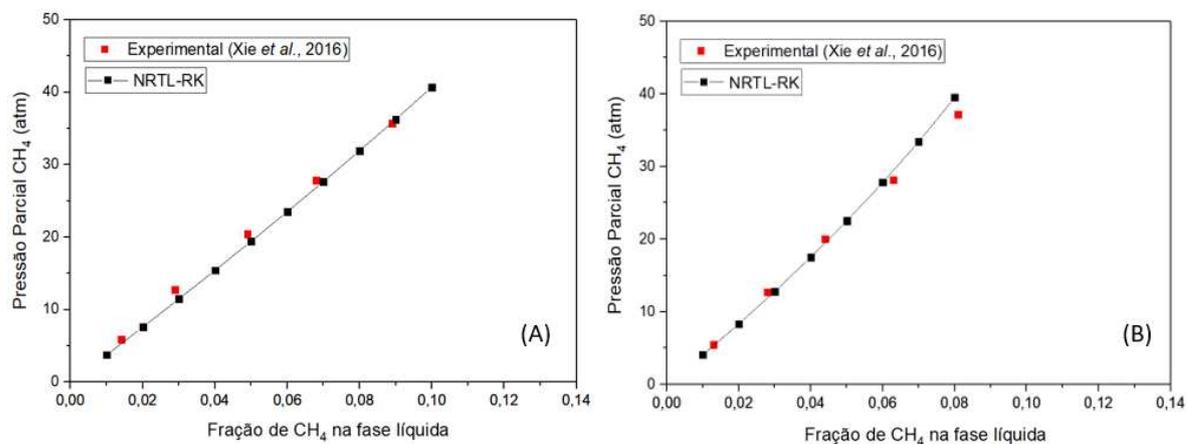
Fonte: do Autor (2021)

Figura 10-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Liu *et al.* (2019) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/H₂S nas temperaturas de (A) 40 °C e (B) 50 °C



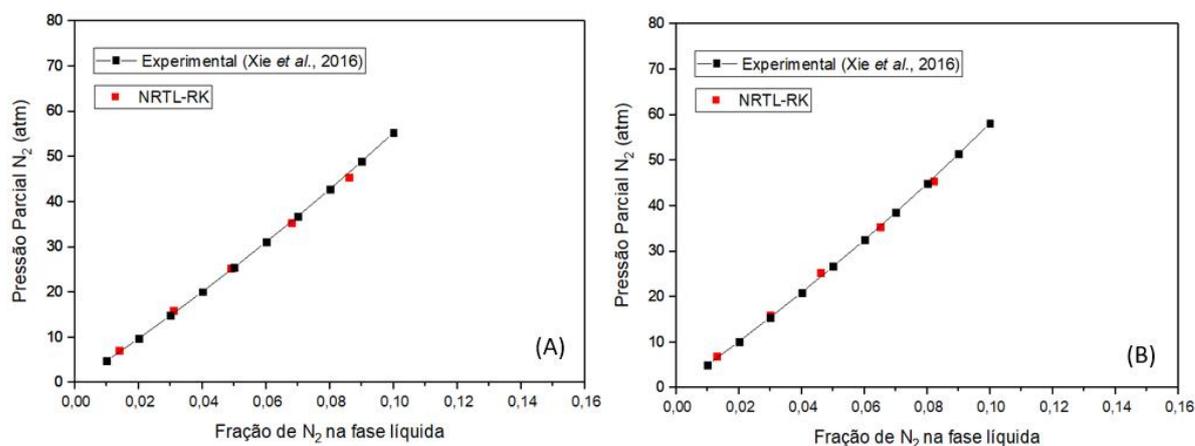
Fonte: do Autor (2021)

Figura 11-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Xie *et al.* (2016) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/CH₄ nas temperaturas de (A) 35 °C e (B) 45 °C



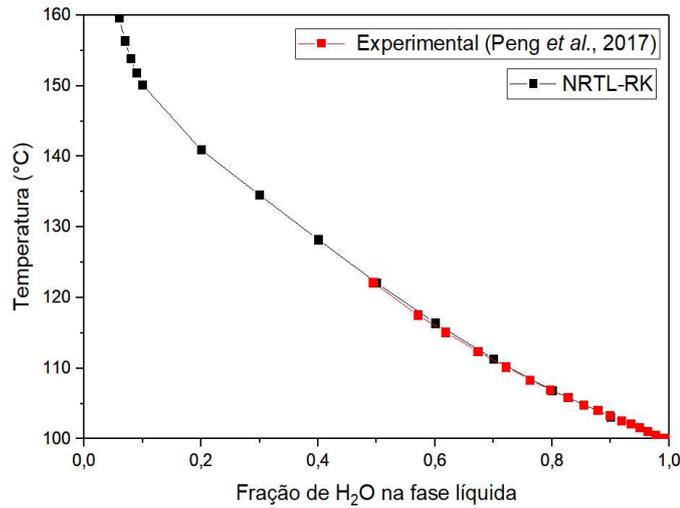
Fonte: do Autor (2021)

Figura 12-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Xie *et al.* (2016) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/N₂ nas temperaturas de (A) 35 °C e (B) 45 °C



Fonte: do Autor (2021)

Figura 13-Comparação entre os dados de ELV obtidos experimentalmente Peng *et al.* (2017) e os dados gerados pelo simulador utilizando os parâmetros binários obtidos para o par ClCh:U/H₂O na pressão de 1 atm

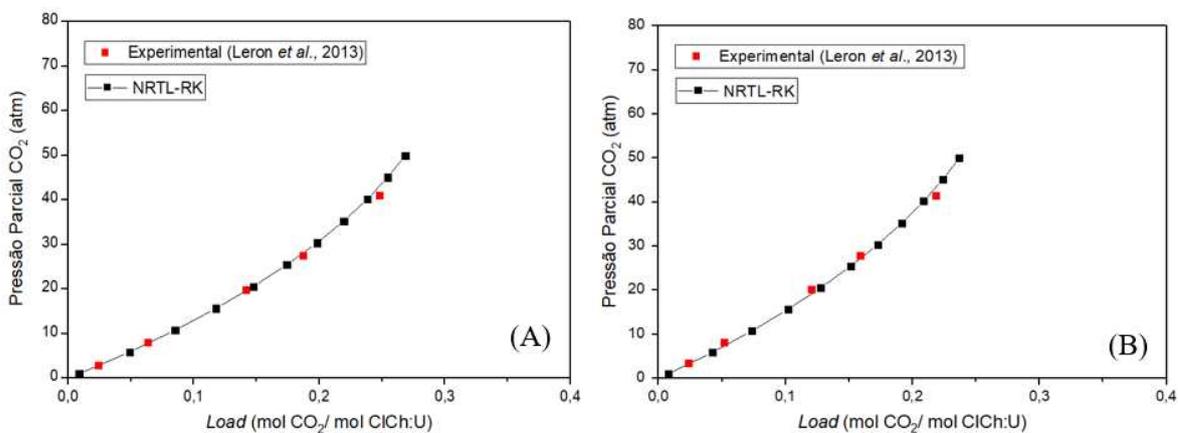


Fonte: do Autor (2021)

A partir das comparações apresentadas nas Figuras 9-13, é possível observar que os todos os coeficientes obtidos pelas regressões para os pares binários do solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresentaram bons ajustes aos dados experimentais encontrados na literatura. A partir dos gráficos também é possível observar que, para todos os gases, o aumento da pressão parcial favorece a absorção destes gases no solvente, aumentando sua fração na fase líquida, enquanto que, a temperatura apresenta efeito contrário.

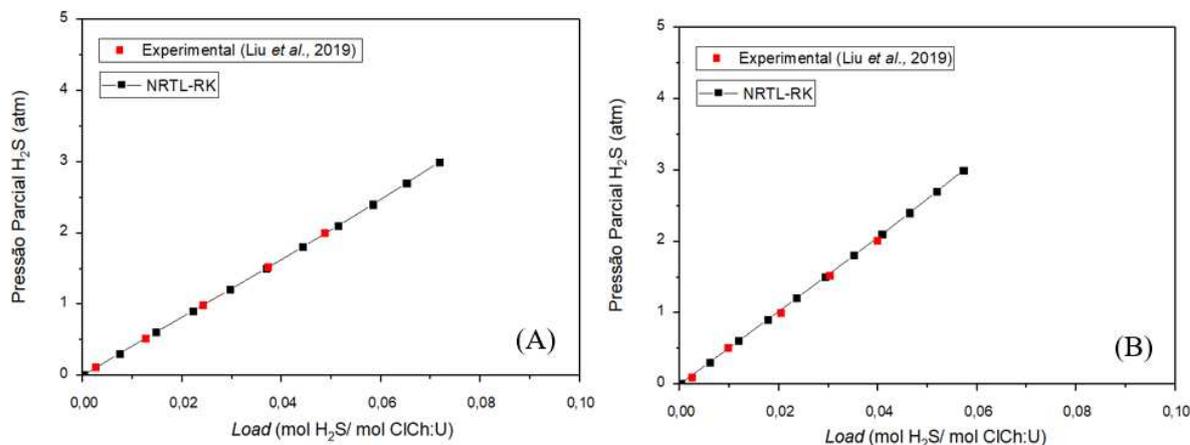
Após a determinação e adição de todos os coeficientes dos pares binários, o modelo termodinâmico NRTL-RK foi avaliado por meio da comparação de gráficos de pressão parcial do gás a ser removido (CO₂ e H₂S) em função do *load* (razão do número de moles do gás ácido presente na fase líquida após a absorção e o número de moles do solvente), gerados a partir de dados obtidos pelo simulador e por dados experimentais da literatura. Os gráficos comparativos para a análise em função do CO₂ e do H₂S são apresentados nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14-Comparação entre os dados obtidos experimentalmente por Leron *et al.* (2013) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico NRTL-RK para o par ClCh:U/CO₂ nas temperaturas de (A) 30 °C e (B) 40 °C



Fonte: do Autor (2021)

Figura 15-Comparação entre os dados obtidos experimentalmente por Liu *et al.* (2019) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico NRTL-RK para o par ClCh:U/H₂S nas temperaturas (A) 40 °C e (B) 50 °C



Fonte: do Autor (2021)

Por meio das Figuras 14 e 15, pode-se observar que o modelo termodinâmico NRTL-RK apresentou resultados próximos aos experimentais em toda as faixas de pressão parcial e temperatura avaliadas, para ambos os gases, sendo então considerado eficiente para as simulações do solvente DES ChCl/ureia (1:2) neste trabalho.

4.2.2 Solventes Físicos

Dentre os solventes físicos, apenas o solvente DEPG possui os pares binários para os componentes CO₂, H₂S e H₂O presentes no simulador. Diante disso, foi necessária a inserção dos demais parâmetros binários, tanto para o DEPG, quanto para os solventes PC e NMP. As regressões para determinação dos coeficientes dos parâmetros binários foram realizadas com base nos trabalhos experimentais encontrados na literatura. Na Tabela 20 são apresentados os pares binários que apresentavam dados disponíveis na literatura, suas respectivas referências e os coeficientes obtidos por meio das regressões.

Tabela 20-Coeficientes obtidos por regressão para os parâmetros de interação binário para os solventes físicos PC, NMP e DEPG

Solvente	Pares binários	A _{ij}	B _{ij}	Referência
PC	PC/CO ₂	0	0	MAIA, 2018
	PC/H ₂ S	-0,037400	-0,413600	MURRIETA-GUEVARA <i>et al.</i> , 1988
	PC/CH ₄	0,191970	-0,123600	MANTOR, 1960
NMP	NMP/CO ₂	0,197316	-0,149055	RAJASINGAM <i>et al.</i> , 2004
	NMP/H ₂ S	-0,100713	0,008202	MURRIETA-GUEVARA <i>et al.</i> , 1988
	NMP/C ₂ H ₆	0,066697	-0,028507	HENNI <i>et al.</i> , 2006
DEPG	DEPG/CO ₂	0,218926	-0,171017	ASPEN TECHNOLOGY, 2017
	DEPG/H ₂ S	0,007871	-0,076734	ASPEN TECHNOLOGY, 2017
	DEPG/CH ₄	-0,039745	0,157031	RAYER <i>et al.</i> , 2012
	DEPG/H ₂ O	-1,122580	1,024450	ASPEN TECHNOLOGY, 2017

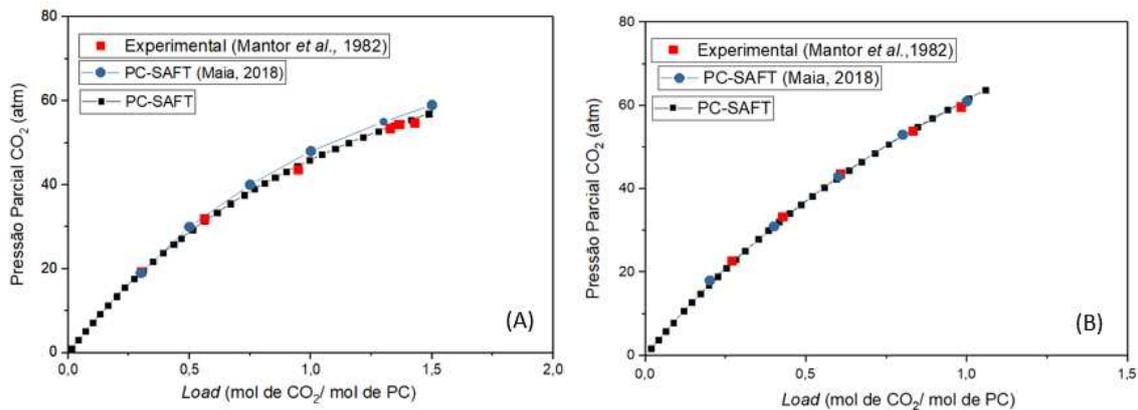
Fonte: do Autor (2021)

Como pode ser observado na Tabela 20, nem todos os pares solvente/gás foram encontrados na literatura logo, para esses pares adotou-se um valor nulo para os parâmetros de interação binários, assim como nos trabalhos de Bernardes (2018) e Maia (2018). Também é interessante notar que foram utilizados valores nulos para os coeficientes do par binário PC/CO₂, visto que, o ajuste aos dados experimentais foi melhor do que quando utilizados os valores obtidos pela regressão. Bernardes (2018) e Maia (2018) observaram o mesmo efeito em seus trabalhos e, por isso, adotaram coeficientes nulos para o par PC/CO₂ quando utilizado o modelo termodinâmico PC-SAFT.

Todos os coeficientes binários dos solventes PC, NMP e DEPG obtidos pelas regressões foram validados com seus respectivos dados experimentais da literatura e, assim como para o solvente DES ChCl/ureia (1:2), apresentaram bons ajustes aos dados experimentais.

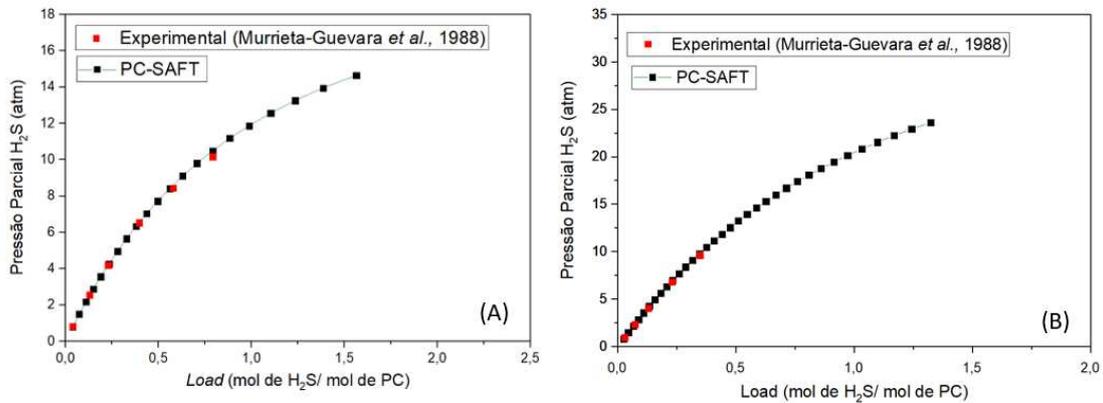
Após a validação e inserção dos coeficientes dos parâmetros binários para os solventes PC, NMP e DEPG, o modelo termodinâmico PC-SAFT foi avaliado utilizando os dados de pressão parcial dos gases CO_2 e H_2S em função do *load*, obtidos pelo simulador e pelos trabalhos experimentais presentes na literatura. A Figura 16 apresenta os dados gerados pelo simulador para o solvente PC e o gás CO_2 , comparados com os dados simulados por Maia (2018) e os dados experimentais obtidos por Mantor *et al.* (1982). A Figura 17 apresenta os dados gerados pelo simulador para o solvente PC e o gás H_2S , comparados com os dados experimentais obtidos por Murrieta-Guevara *et al.* (1988).

Figura 16-Comparação entre os dados simulados por Maia (2018), os dados obtidos experimentalmente por Mantor *et al.* (1982) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico PC-SAFT para o par PC/ CO_2 nas temperaturas de (A) 26,7 °C e (B) 37,8 °C



Fonte: do Autor (2021)

Figura 17-Comparação entre os dados obtidos experimentalmente por Murrieta-Guevara *et al.* (1988) e os dados gerados pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico PC-SAFT para o par PC/H₂S nas temperaturas de (A) 25 °C e (B) 50 °C



Fonte: do Autor (2021)

Assim como para o solvente PC, os dados gerados pelo simulador para os demais solventes se apresentaram próximos aos da literatura, confirmando, assim, a viabilidade do uso do modelo termodinâmico PC-SAFT para as simulações dos solventes PC, NMP e DEPG, neste trabalho.

4.3 ESTUDO DOS DIFERENTES SOLVENTES PARA OS PROCESSOS DE ABSORÇÃO COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE GASES ÁCIDOS

Após a validação dos parâmetros binários e dos modelos termodinâmicos, foram iniciados os estudos dos solventes para os processos de absorção com diferentes correntes de gás. Esse tópico é dividido em quatro subtópicos principais, sendo o primeiro abordando os estudos do desempenho dos solventes para a absorção somente de CO₂, que englobam as análises para os gases 1 e 2. Na segunda parte são apresentados os resultados dos estudos para a absorção somente de H₂S e a terceira a absorção simultânea de CO₂ e H₂S. Na última parte é apresentada uma conclusão quanto aos estudos dos solventes para as diferentes correntes de gás natural.

Vale ressaltar que, para todos os gases analisados nesse trabalho, foram apresentados primeiro os processos individuais e, ao final das análises de todos os solventes selecionados para aquele determinado gás, foram realizadas as comparações e discussões entre estes solventes.

4.3.1 Estudo do desempenho dos solventes para a absorção de somente de CO₂

Para avaliação dos diferentes solventes no processo de absorção para a captura somente de CO₂ foram selecionadas duas correntes hipotéticas de gás natural, sendo a primeira contendo uma concentração molar de CO₂ intermediária, de 9,2%, e a segunda uma alta concentração de CO₂ 25 %.

4.3.1.1 Avaliação da captura de CO₂ de uma corrente contendo 9,2% de CO₂ (Gás 1)

As simulações para a remoção de CO₂ da corrente de gás natural 1, contendo 9,2% de CO₂ (BARRY *et al.*, 2016), foram realizadas para os solventes químicos MEA e DEA, para o solvente físico DEPG e para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). As especificações adotadas para a corrente de gás natural 1 são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21-Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 1

Parâmetros	Valor
Vazão molar (kmol/h)	1200
Temperatura (°C)	35
Pressão (atm)	40
Composição (fração molar)	
CO ₂	0,0920
CH ₄	0,7968
C ₂ H ₆	0,0899
C ₃ H ₈	0,0040
n-Butano	0,0101
N ₂	0,0072

Fonte: do Autor (2021)

Os demais parâmetros de operação serão apresentados em cada tópico específico, visto à variedade de solventes e diferença entre os parâmetros e faixas operacionais. Os próximos tópicos são divididos por tipo de solventes, sendo o primeiro para os solventes químicos, onde são apresentados os processos completos de maneira individual das soluções aquosas de MEA

e DEA, o segundo para o processo completo do solvente físico DEPG e o terceiro para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). O último tópico apresenta uma análise comparativa do desempenho dos solventes para o processo de absorção da corrente de gás natural 1.

4.3.1.1.1 Solventes químicos para o Gás 1

O processo de remoção de somente de CO₂ utilizando as soluções aquosas de aminas é composto pela etapa de absorção na coluna absorvedora, pela etapa de recuperação do solvente, composta por uma coluna de regeneração, e pelo reciclo do solvente.

Para as análises da coluna de absorção dos solventes químicos, além dos parâmetros apresentados na Tabela 21, foram utilizadas as condições iniciais apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora nos processos utilizando solventes químicos para o Gás 1

Parâmetros	Valor
Número de estágios	8
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	40
Pressão do sistema (atm)	40

Fonte: do Autor (2021)

Como mencionado anteriormente, o número de estágios da coluna de absorção foi fixado e, para os processos utilizando solventes químicos, foi utilizado um número de estágios de 8, valor dentre os utilizados em processos de equilíbrio com soluções aquosas de amina (BERGEL; TIERNO, 2009; GERVASI *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2020). A temperatura inicial de alimentação do solvente de 40 °C foi selecionada com base nos trabalhos presentes na literatura, nos quais a grande maioria adota esse valor devido ao fato do processo de regeneração ocorrer em temperaturas elevadas (AGBONGHAE *et al.*, 2020; MUHAMMAD *et al.*, 2020; XIN *et al.*, 2020). A pressão do sistema inicial foi mantida a 40 atm, sendo essa a pressão inicial da corrente de gás 1. Os demais parâmetros da etapa de absorção na coluna absorvedora foram obtidos por meio das análises de sensibilidade. A Tabela 23 apresenta as faixas avaliadas na análise de sensibilidade para cada parâmetro da coluna absorvedora.

Tabela 23-Faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna absorvedora nos processos utilizando solventes químicos para o Gás 1

Parâmetros	Faixas Avaliadas
Concentração mássica (%)	15 - 30
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	30 - 50
Pressão de operação (atm)	30 - 60

Fonte: do Autor (2021)

As faixas de concentração mássica de amina nas correntes de solvente foram determinadas com base nos valores comumente utilizados na literatura e com os limites máximos de acordo com os pacotes eletrolíticos inseridos (ASPEN TECHNOLOGY, 2017). Para as composições dessas correntes, além dos componentes MEA, DEA e água, foi adotada uma fração molar de CO₂ de 0,01 para a solução aquosa de MEA e de 0,001 para a solução aquosa de DEA, visando levar em consideração os resíduos de CO₂ que permanecem na corrente após a recuperação dos solventes nos processos de regeneração. Esses valores foram baseados nos trabalhos de Coelho (2007) e em análises preliminares. Para a solução aquosa de MEA foi considerada uma maior quantidade de resíduo de CO₂ visto a menor recuperação deste gás no processo de regeneração. As faixas de temperatura foram selecionadas de acordo com os intervalos encontrados na literatura (NAJI; ABD, 2019) enquanto que a faixa de pressão de operação foi determinada para abordar valores inferiores e superiores ao valor inicial do gás natural.

Após a avaliação e determinação dos parâmetros da coluna absorvedora pelas análises de sensibilidade, obteve-se a razão L/G necessária para se obter o gás natural com a quantidade de CO₂ especificada pela ANP de 3% mol para o CO₂ e, posteriormente, avaliou-se a perda de CH₄ para cada solvente. Visto às baixas absorções de CH₄ pelos solventes químicos, não foi necessário o retorno deste para as colunas de absorção.

Como já mencionado, a recuperação dos solventes químicos ocorre na coluna de regeneração, sendo essa uma coluna de destilação com um refeedor e um condensador de topo, projetada para se assemelhar a um stripper, visto que a corrente de solvente é alimentada o mais próximo do topo possível, no caso no terceiro estágio da coluna (ASIF *et al.*, 2018). É importante mencionar que o condensador e o refeedor são contados como o primeiro e o último estágios da coluna, respectivamente. A pressão de operação das colunas das soluções aquosas de amina foi determinada a partir de uma análise inicial realizada na coluna de regeneração da solução aquosa de MEA.

Os demais parâmetros das colunas de regeneração foram obtidos por meio das análises de sensibilidade para cada tipo de solução aquosa de amina. Os valores das condições iniciais foram apresentados nos tópicos específicos de cada solvente visto que as regenerações das aminas se diferem entre si. As faixas avaliadas para os parâmetros nas análises de sensibilidade das colunas de regeneração dos solventes químicos são apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24-Faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna de regeneração nos processos utilizando solventes químicos para o Gás 1

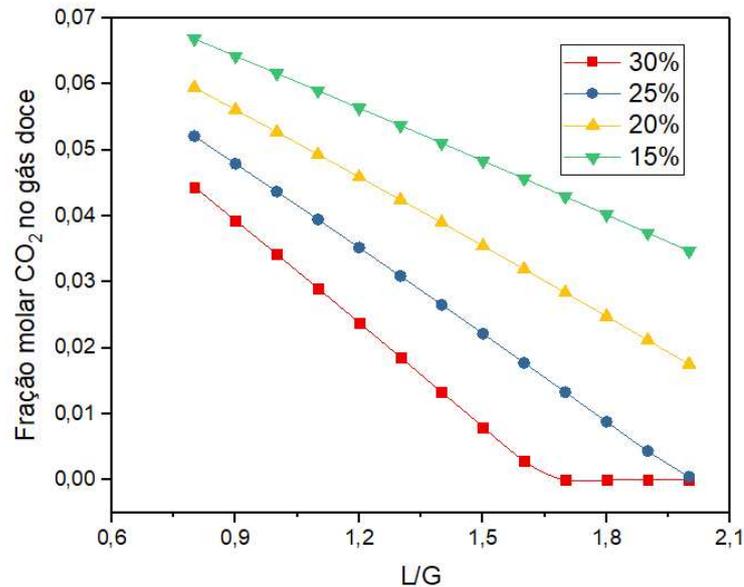
Parâmetros	Faixas Avaliadas
Número de estágios	5 – 20
Temperatura de alimentação (°C)	85 – 105
Razão de refluxo (RR)	0,5 – 3,0

Fonte: do Autor (2021)

Novamente, as faixas de análise foram determinadas com base nos trabalhos da literatura (TALAVERA, 2002; COELHO, 2007). Na análise da temperatura de alimentação da corrente, as temperaturas foram modificadas em um trocador de calor adicionado para aquecer a corrente de solvente antes de entrar na coluna de regeneração.

Após a determinação dos parâmetros de operação da coluna de regeneração para cada solvente químico, foram realizadas as simulações dos processos completos. A corrente de fundo da coluna de regeneração, contendo o solvente tratado, foi direcionada a uma bomba para correção da pressão e, em seguida, enviada para o mesmo trocador de calor utilizado para aquecer a corrente de entrada da coluna de regeneração, de forma a se realizar um aproveitamento energético. Em seguida, a corrente é direcionada para outro trocador de calor, visto que a integração energética realizada não é suficiente para resfriar a corrente até 40 °C. Antes de ser retornada para a coluna, a composição da solução aquosa é corrigida por meio de correntes de *make-up* contendo água e a amina. O esquema do processo de absorção completo é apresentado na Figura 18. Vale ressaltar que essa é uma configuração típica do processo de absorção completo para soluções aquosas de amina (KOHL; NIELSEN, 1997; LI *et al.*, 2016; ASIF *et al.*, 2018).

Figura 19-Análise de sensibilidade da concentração mássica de MEA e razão L/G em função da fração molar de CO₂ para a corrente de Gás 1

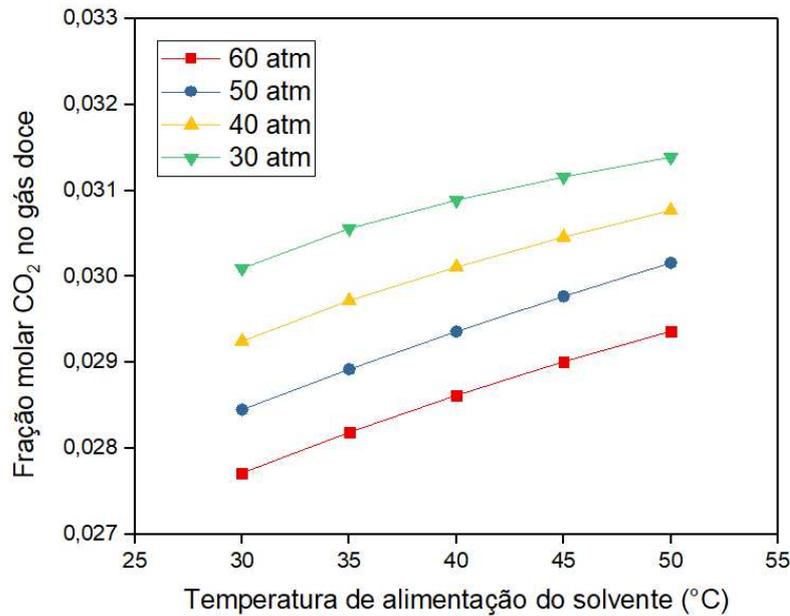


Fonte: do Autor (2021)

Como pode ser observado na Figura 19, o aumento da fração mássica/concentração de solvente na solução aquosa favorece o processo de absorção, sendo então, necessárias menores vazões de solvente e, conseqüentemente, menores razões L/G para se obter uma fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás doce. Isso se deve ao fato de que quanto maior a concentração de solvente, maior a quantidade de moléculas disponíveis para interagir com o gás ácido, permitindo, assim, uma maior absorção. Logo optou-se por utilizar uma concentração molar de 30% de MEA e, com isso, o valor de razão L/G de 1,1 (valor necessário para se obter a fração molar de CO₂ de 0,03) foi utilizado como valor inicial para as demais análises de sensibilidade.

As análises de sensibilidade de temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo foram realizadas de forma conjunta e são apresentados na Figura 20.

Figura 20-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo em função da fração molar de CO₂, para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA



Fonte: do Autor (2021)

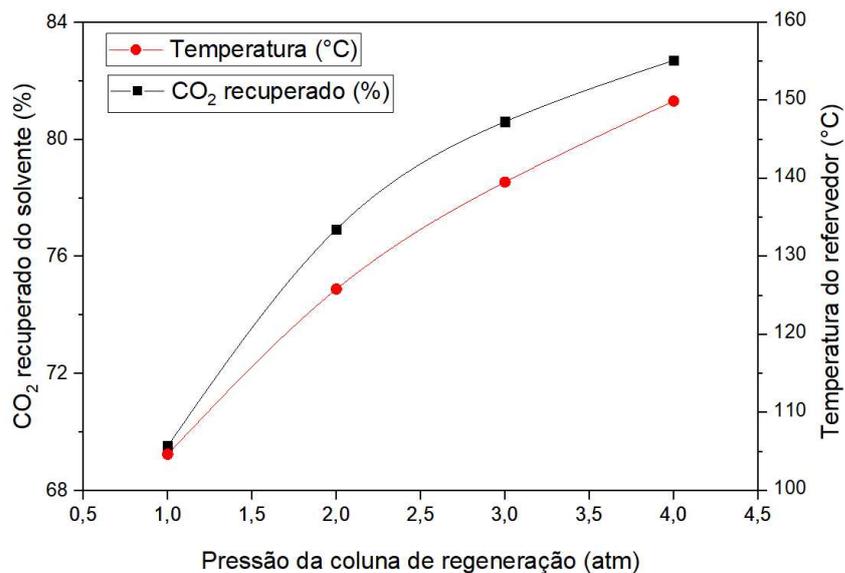
É possível observar, com a Figura 20, que o aumento da temperatura de alimentação do solvente reduz a capacidade de absorção do CO₂, enquanto que, o aumento da pressão favorece a absorção. Esses resultados eram esperados visto que, as reações que ocorrem entre as soluções aquosas de amina e os gases ácidos são exotérmicas e, além disso, a solubilidade é favorecida em baixas temperaturas e altas pressões, favorecendo o processo de absorção. Apesar de apresentar um efeito positivo sobre o processo de absorção, a pressão e a temperatura não apresentam efeitos tão significativos na fração molar de CO₂ no gás doce. Logo, optou-se por manter a pressão de 40 atm, uma vez que o processo de recuperação das soluções aquosas de aminas ocorre em colunas de regeneração com pressões em torno de 1-2 atm e, para o reciclo do solvente, seria requerida uma maior quantidade de energia pela bomba utilizada para retornar com o solvente para a coluna de absorção. Na pressão de 40 atm, todas as temperaturas até 40°C apresentam frações de CO₂ abaixo de 0,03, entretanto, para a determinação dessa variável não se deve levar em conta apenas a quantidade de CO₂ removida do gás natural, visto que a etapa de regeneração ocorre em altas temperaturas e, quanto menor a temperatura, maior será o gasto requerido pelo trocador de calor. Na maioria das plantas de tratamento de gás é utilizada a temperatura de 40 °C, visto que este valor é considerado vantajoso quando avaliado de uma maneira geral em função do custo total dos processos e das perdas de solventes e, devido a isso,

é utilizado como um valor de referência (AGBONGHAE *et al.*, 2020; MUHAMMAD *et al.*, 2020; SHIRMOHAMMADI *et al.*, 2020; XIN *et al.*, 2020).

Determinadas as condições de operação da coluna absorvedora, foi selecionada a razão L/G de 1,1, sendo esta necessária para se obter a fração molar de 0,03 no gás natural tratado. Nessas condições e para essa razão L/G, a absorção de CH₄ pela solução aquosa de MEA foi de 0,025% e, por isso, não foi necessário o retorno deste gás para a coluna absorvedora. A absorção dos demais hidrocarbonetos pelo solvente foi em torno de 0,02%.

Na etapa de regeneração da solução aquosa de MEA, a primeira análise foi referente à pressão de operação da coluna de regeneração em função da quantidade de CO₂ recuperado do solvente e da temperatura do refeedor. As colunas de regeneração são projetadas para operar em baixas pressões e, diante disso, a pressão de operação foi avaliada de 1 a 4 atm, como apresentado pela Figura 21.

Figura 21-Análise quanto à pressão de operação da coluna de regeneração para a solução aquosa de MEA



Fonte: do Autor (2021)

É possível observar, por meio da Figura 21, que o aumento da pressão do regenerador gera um aumento da temperatura do refeedor e, conseqüentemente, aumenta a remoção do CO₂ do solvente. As maiores temperaturas, além de favorecerem a recuperação de CO₂ do solvente, reduzem os gastos de energia no refeedor (KOHL; NIELSEN, 1997). Entretanto, segundo Mitra (2015) e Jassim (2016), a temperatura máxima do refeedor não deve ultrapassar o valor de 125-126 °C, visto que, a partir desses valores pode se iniciar a degradação

das aminas. Diante disso, a literatura recomenda utilizar valores de pressão entre 1,5 e 2 atm e, neste trabalho, optou-se por utilizar uma pressão de 1,8 atm para se trabalhar com temperaturas um pouco abaixo das de degradação das aminas, assim como Zahid (2020).

Após a determinação da pressão de operação da coluna de regeneração, foram realizadas as demais análises de sensibilidade, com os parâmetros iniciais apresentados na Tabela 25.

Tabela 25-Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 1 utilizando a solução aquosa de MEA

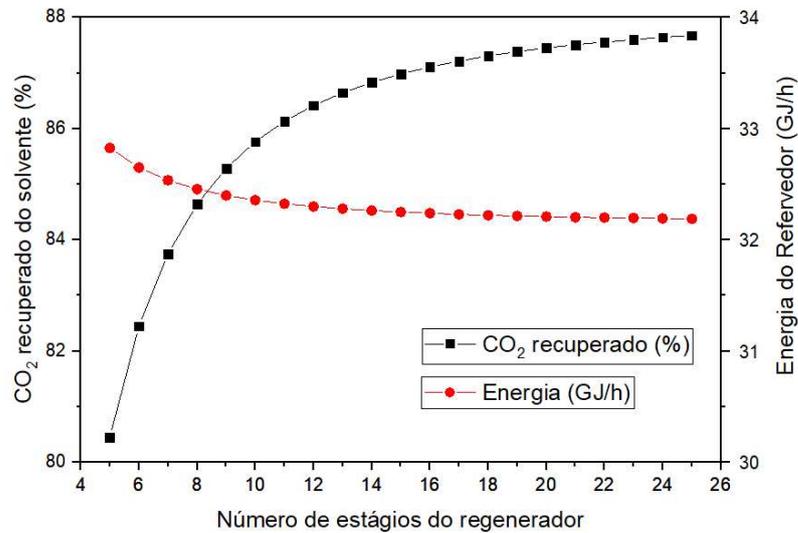
Parâmetro	Valor fixado
Número de estágios	15
Temperatura de alimentação (°C)	95
Razão de refluxo (RR)	2,0
Vazão de destilado (kg/h)	5.735,00

Fonte: do Autor (2021)

As condições iniciais foram ajustadas com base nos valores utilizados por Coelho (2007), de forma a se obter uma melhor visualização dos efeitos dos parâmetros sobre o processo e para se alcançar as condições com valores de remoção desejados. A vazão de destilado foi calculada, por meio da função *Design Specification* do próprio simulador, para se obter uma recuperação de, aproximadamente, 87% de CO₂. Usualmente, as colunas com o solvente MEA são calculadas para a remoção máxima em torno de 88% de CO₂ do solvente, visto que o solvente MEA, em comparação à solução aquosa de DEA, apresenta maior dificuldade de regeneração e, por isso, mesmo sendo necessárias maiores colunas de absorção com maiores gastos de energia. A maior dificuldade de regeneração da solução aquosa de MEA será discutida nos próximos tópicos.

Os resultados obtidos para a análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração em função da porcentagem de CO₂ recuperado do solvente e da energia do refeedor são apresentados na Figura 22.

Figura 22-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA

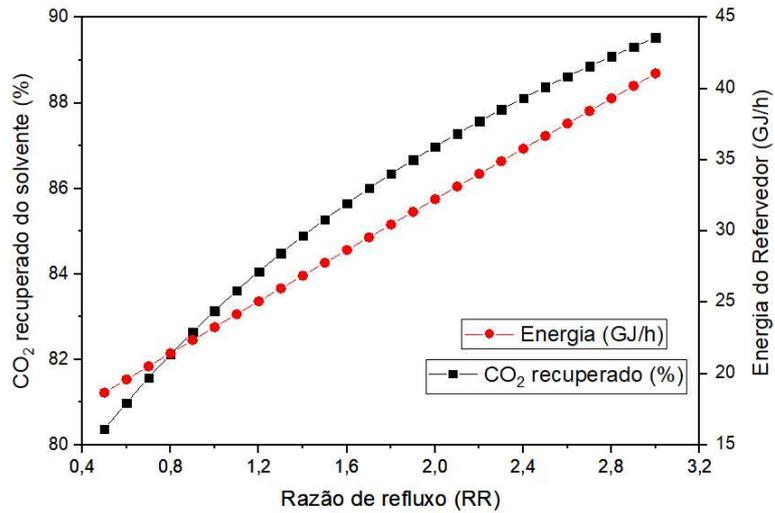


Fonte: do Autor (2021)

A partir da Figura 22, observa-se que o aumento do número de estágios favorece a recuperação de CO₂ da corrente de solvente, o que era esperado, visto que o aumento do número de estágios possibilita uma maior área de contato e, conseqüentemente, uma maior transferência de massa entre a solução de solvente ácida e o vapor, favorecendo o processo de dessorção. A energia requerida pelo reboiler diminui com o aumento do número de estágios e passa a ser constante a partir de 10 estágios.

A análise de sensibilidade da razão de refluxo do regenerador em função da quantidade de CO₂ recuperado do solvente e da energia do refeedor é apresentada na Figura 23.

Figura 23-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA

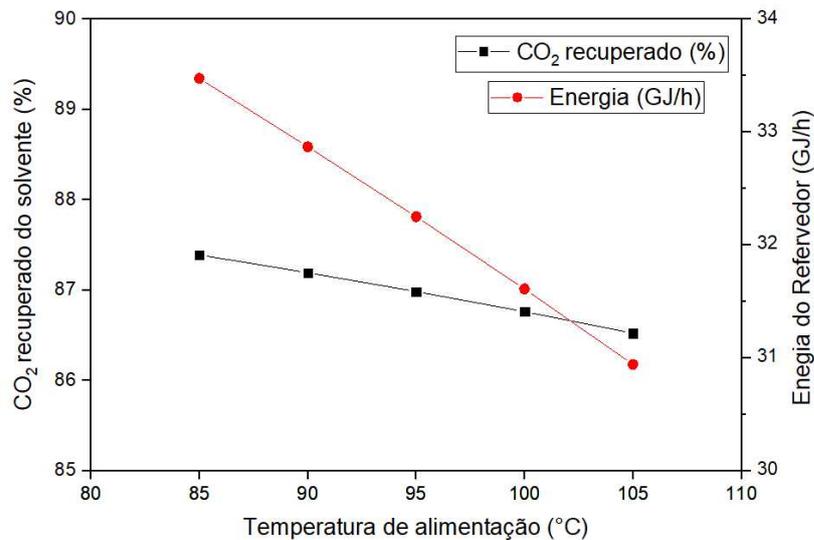


Fonte: do Autor (2021)

Assim como para o número de estágios, o aumento da razão de refluxo favorece o processo de recuperação de CO₂ da corrente de solvente, entretanto, requer um maior consumo de energia pelo refervedor.

Os resultados obtidos para a análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador são apresentados na Figura 24.

Figura 24-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de MEA



Fonte: do Autor (2021)

O aumento da temperatura da alimentação da corrente de entrada no regenerador reduz a quantidade de energia requerida pelo refervedor e não apresenta uma influência significativa na quantidade de CO₂ removido do solvente.

Para selecionar as condições de operação da coluna de regeneração, a partir das análises de sensibilidade, foi levada em consideração, primeiramente, a capacidade de remoção de, aproximadamente, 87% de CO₂ do solvente e, em segundo lugar, o menor gasto de energia. Apesar do número de estágios apresentar o maior efeito sobre a remoção de CO₂ com menor aumento de energia, colunas muito grandes são inviáveis em plantas de gás natural. Em contrapartida, aumentar o número de estágios faz com que seja necessária uma menor razão de refluxo e, conseqüentemente, uma menor energia requerida pelo refervedor. Levando em consideração os aspectos acima e a temperatura de regeneração da solução aquosa de MEA (125 °C), foram selecionados os seguintes valores de parâmetros de operação da coluna de regeneração: 18 estágios, razão de refluxo de 2,3 e temperatura de alimentação de 95 °C.

Após a determinação dos valores dos parâmetros da coluna de regeneração, os demais equipamentos foram adicionados no processo e, com isso, foi realizado o reciclo do solvente, fechando o processo completo, conforme já apresentado na Figura 18. Vale ressaltar que, nessas condições selecionadas, após a simulação do processo completo, o gás doce não apresentou a fração molar de CO₂ dentro das especificadas pela ANP, isso porque, as análises dos parâmetros de operação foram realizadas individualmente. Logo, a razão L/G do sistema foi ajustada de 1,1 para 1,15 para se obter a fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás doce.

Na Tabela 26, são apresentadas as principais informações do processo de absorção completo utilizando a solução aquosa de MEA para o tratamento da corrente de Gás 1, com recuperação de 87% do CO₂ na coluna de regeneração.

Tabela 26-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de MEA para o tratamento da corrente de Gás 1

Parâmetro	Valor
Razão L/G	1,15
Vazão mássica (kg/h)	31.768,39
Perda de CH ₄ (%)	0,029
<i>Make-up</i> de MEA (kg/h)	0,69
<i>Make-up</i> de Água (kg/h)	2122,64
Recuperação CO ₂ (%)	86,38
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,030

Energia requerida	
Refervedor (kW)	9.444,39
Refervedor (GJ/ton CO ₂)	9,31
Condensador (kW)	-5.544,44
Trocador de calor (kW)	-1.196,41
Bomba (kW)	59,12
Análise econômica	
Equipamentos (\$)	1.853.843,57
Utilidades (\$)	1.002.501,88
TAC	1.620.449,74

Fonte: do Autor (2021)

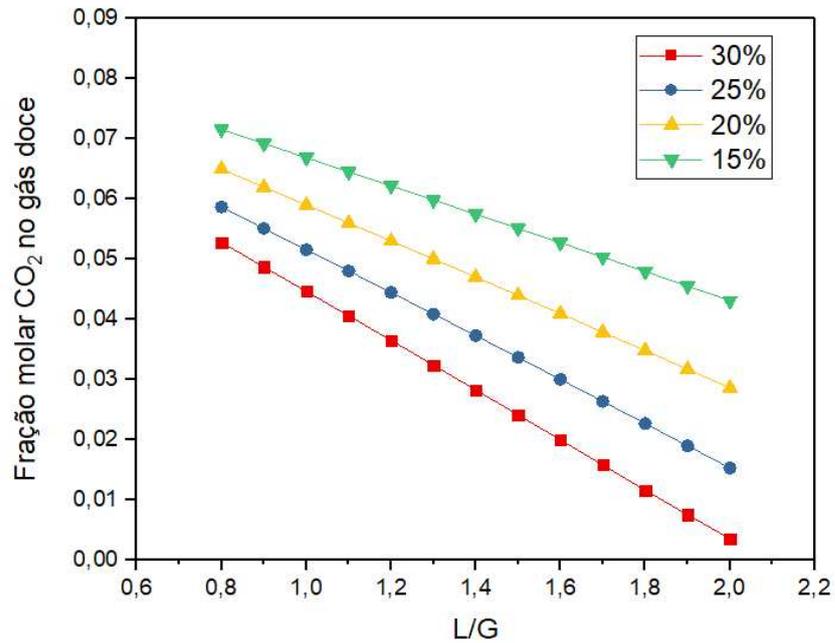
Como pode ser observado, o maior consumo de energia no processo de absorção ocorre na coluna de regeneração, especificamente no refervedor. A quantidade de recuperação de gás ácido do solvente é diretamente relacionada à energia requerida pelo refervedor e, conforme o aumento da recuperação de CO₂, cada vez mais energia é necessária para remover uma mesma quantidade de CO₂ (SWATTANAPONGAK *et al.*, 2005). Segundo Romeo *et al.* (2020), as faixas de energia requeridas pelas soluções aquosas de MEA variam na faixa de 4 a 16 GJ por tonelada de CO₂ capturado, dependendo da porcentagem de gás removida. No presente trabalho, o valor requerido pelo refervedor foi de 9,31 GJ por tonelada de CO₂ para a recuperação de, aproximadamente, 86% do CO₂ do solvente, dentro da faixa de valores da literatura.

A alta energia requerida pelo refervedor influencia diretamente no custo deste equipamento e, principalmente, no custo das utilidades, aumentando o TAC para este solvente.

4.3.1.1.2 Solução aquosa de DEA para o Gás 1

Assim como para a solução aquosa de MEA, as simulações foram realizadas conforme descrito na seção metodologia e com condições iniciais apresentadas pelas Tabelas 21 e 22, já mencionadas anteriormente. A análise da concentração mássica de DEA e da razão L/G em função da fração molar de CO₂ na corrente de gás doce é apresentada na Figura 25.

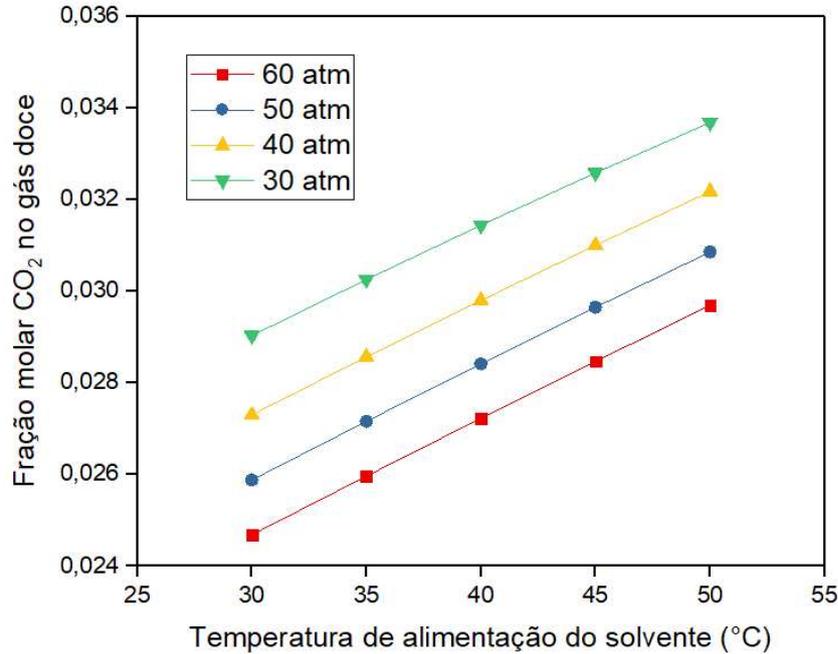
Figura 25-Análise de sensibilidade da concentração mássica de DEA e razão L/G para a corrente de Gás 1



Fonte: do Autor (2021)

Observa-se pela Figura 25 que a remoção do CO₂ do gás natural é favorecida pelo aumento da concentração de DEA e da razão L/G, e que maiores concentrações de DEA requerem menores razões L/G para se obter a fração molar de 0,03 de CO₂ no gás tratado. Logo, optou-se por utilizar uma concentração de 30% de DEA e razão L/G inicial de 1,36 para as demais análises de sensibilidade da coluna absorvedora, que são apresentadas na Figura 26.

Figura 26-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo em função da fração molar de CO₂, para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA



Fonte: do Autor (2021)

Novamente, foi observado, pela Figura 26, que o aumento da pressão favorece o processo de absorção, enquanto que a temperatura apresenta efeito contrário. Pela grande semelhança das análises com as da solução aquosa de MEA e realizando as mesmas considerações, optou-se por utilizar a temperatura de 40 °C e a pressão de 40 atm. Nas condições selecionadas, a razão L/G calculada foi de 1,36 e a perda de CH₄ foi de 0,037%, não sendo necessário o retorno deste gás para a coluna de absorção. A absorção dos demais hidrocarbonetos pelo solvente foi em torno de 0,03%.

Os parâmetros iniciais utilizados para as análises da coluna de regeneração, apresentados na Tabela 27, foram determinados de maneira semelhante aos da solução aquosa de MEA. Entretanto, devido à maior facilidade de regeneração da solução aquosa de DEA, considerou-se uma remoção de, aproximadamente, 98% de CO₂ da corrente de solvente.

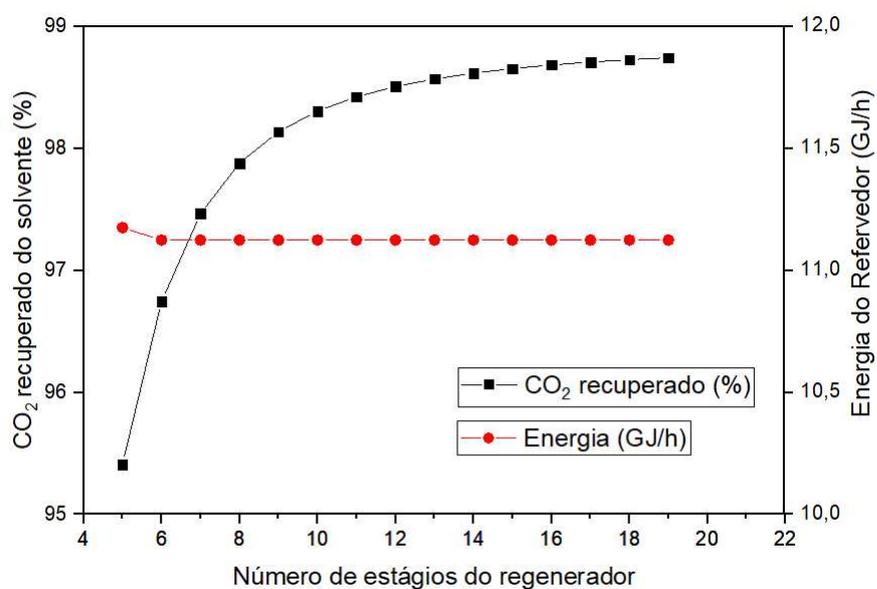
Tabela 27-Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 1 utilizando a solução aquosa de DEA

Parâmetro	Valor fixado
Número de estágios	10
Temperatura de alimentação (°C)	95
Razão de refluxo (RR)	1,0
Vazão de destilado (kg/h)	3.450,00

Fonte: do Autor (2021)

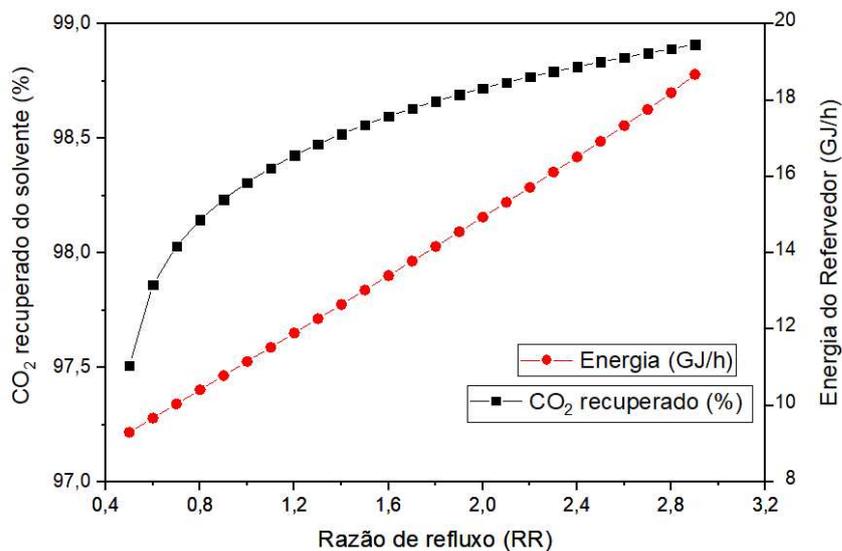
As Figuras 27, 28 e 29 apresentam as análises de sensibilidade do número de estágios da coluna, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente, todas em função da porcentagem de CO₂ recuperado e da energia requerida pelo refervedor.

Figura 27-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA



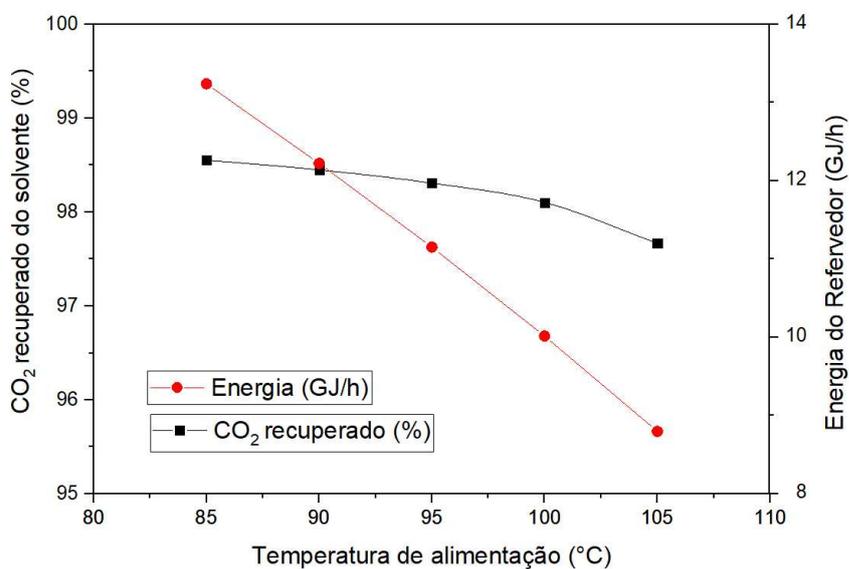
Fonte: do Autor (2021)

Figura 28-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA



Fonte: do Autor (2021)

Figura 29-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DEA



Fonte: do Autor (2021)

A partir das Figuras 27, 28 e 29 é possível observar que os parâmetros apresentaram comportamentos semelhantes aos da solução aquosa de MEA. O aumento do número de estágios da coluna regeneradora e da razão de refluxo favorecem a remoção do CO₂ da corrente de solvente, enquanto que, o aumento da temperatura de alimentação apresenta efeito contrário.

A energia requerida pelo refeedor aumenta com o aumento da razão de refluxo, diminui com o aumento da temperatura de alimentação da corrente e diminui com o aumento do número de estágios e passa a ser constante com 6 estágios.

As condições de operação da coluna de regeneração foram obtidas a partir das análises de sensibilidade e, para determiná-las, foi levada em consideração a capacidade de remoção de, aproximadamente, 98% de CO₂ do solvente, o menor gasto de energia e a temperatura de regeneração da solução aquosa de DEA (125 °C). Logo, optou-se por utilizar uma coluna com 9 estágios, razão de refluxo de 1,3 e temperatura de alimentação de 95 °C.

Após a simulação do processo completo, como apresentado pela Figura 18, foram obtidas as principais informações para o processo utilizando a solução aquosa de DEA para o tratamento da corrente de Gás 1, com recuperação entre 98 e 99 % de CO₂ na coluna de regeneração, que são apresentadas na Tabela 28.

Tabela 28-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de DEA para o tratamento da corrente de Gás 1

Parâmetro	Valor
Razão L/G	1,36
Vazão mássica (kg/h)	39.230,69
Perda de CH ₄ (%)	0,0037
<i>Make-up</i> de DEA (kg/h)	0,0075
<i>Make-up</i> de Água (kg/h)	371,45
Recuperação CO ₂ (%)	99,00
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,029
Energia requerida	
Refeedor (kW)	3.470,69
Refeedor (GJ/ton CO ₂)	3,28
Condensador (kW)	-1.364,95
Trocador de calor (kW)	-1.432,56
Bomba (kW)	71,64
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	1.405.344,50
Utilidades (\$)	399.243,18
TAC	867.691,34

Fonte: do Autor (2021)

O valor requerido pelo refulvedor de 3,28 GJ por tonelada de CO₂ se encontra dentro da faixa de valores dos trabalhos encontrados na literatura que, segundo Romeo *et al.* (2020) variam na faixa de 2,8 a 4,2 GJ por tonelada de CO₂ capturado.

Devido à menor energia requerida pelo refulvedor, o custo com utilidades foi menor do que para a solução aquosa de MEA e, com isso, foi obtido um menor de TAC.

4.3.1.1.2 Solvente físico DEPG para o Gás 1

O processo de remoção de somente CO₂ utilizando o solvente físico DEPG é composto pela etapa de absorção na coluna absorvedora, pela etapa de recuperação do solvente, composta por uma série de vasos *flashs*, e pelo reciclo do solvente.

As análises da coluna absorvedora do solvente físico DEPG foram realizadas utilizando as especificações do gás natural apresentadas anteriormente na Tabela 21. As demais condições iniciais adotadas para as simulações e as faixas avaliadas na análise de sensibilidade são apresentadas na Tabela 29.

Tabela 29-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente físico DEPG para o Gás 1

Parâmetros	Valor
Número de estágios	10
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	25
Pressão do sistema (atm)	40
Razão L/G	0,8
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Pressão de operação	20 – 50
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	0 – 35

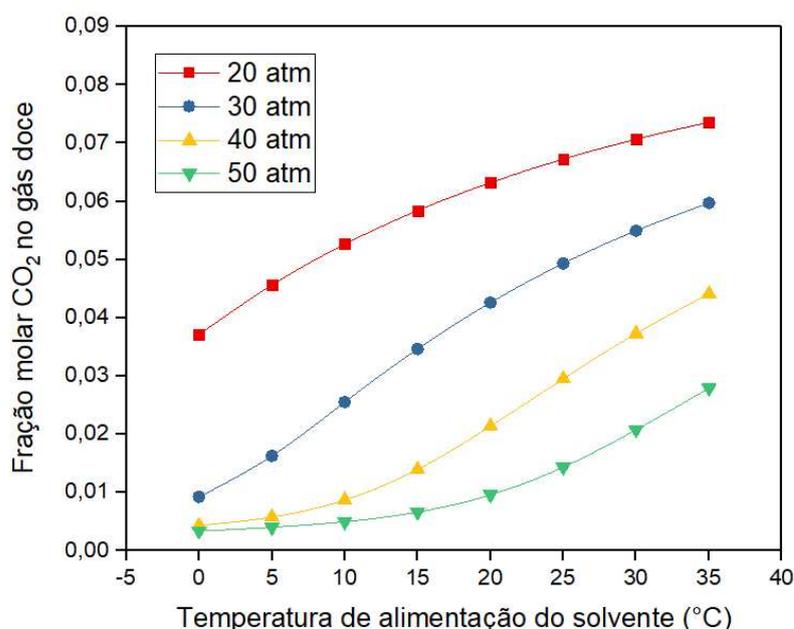
Fonte: do Autor (2021)

O número de estágios foi determinado com base em trabalhos na literatura que utilizam solventes físicos em pressões parciais intermediárias e em equilíbrio (PASCU *et al.*, 2017). Segundo Borhani e Wang (2019), as correntes de solvente físico DEPG variam de temperaturas negativas até valores próximos de 35 °C, logo optou-se por utilizar uma temperatura inicial de alimentação de 25°C, equivalente à temperatura ambiente. Assim como para os solventes químicos, a pressão do sistema inicial foi mantida a 40 atm, igual à pressão inicial da corrente

de gás 1. Para a corrente de alimentação do solvente, juntamente ao DEPG puro, foi adotada uma fração mássica de 0,001 de CO_2 na corrente de alimentação, referente ao resíduo de gás após a etapa de recuperação do solvente. Vale lembrar, que ao contrário dos solventes químicos, os solventes físicos são usados de forma pura e não em solução com água. A razão L/G inicial foi determinada por meio da função *Design Specification* presente no simulador, no qual foi obtida a vazão necessária de solvente para uma fração molar de 0,03 de CO_2 na corrente de gás doce.

Com os parâmetros apresentados nas Tabelas 21 e 29, foram realizadas as análises de sensibilidade da pressão de operação do sistema e da temperatura de alimentação do solvente de maneira conjunta. A faixa de pressão foi determinada com o intuito de se avaliar os valores superiores e inferiores ao da pressão adotada para a corrente de Gás 1, enquanto que a faixa de temperatura foi baseada na faixa de operação para o solvente DEPG, encontrada na literatura (BERGEL; TIERNO, 2009; KOYTSOUMPA *et al.*, 2015; BORHANI; WANG, 2019). As análises de temperatura de alimentação da corrente de solvente e da pressão de operação em função da fração molar de CO_2 na corrente de gás doce são apresentadas na Figura 30.

Figura 30-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 1 utilizando o solvente físico DEPG



Fonte: do Autor (2021)

A partir da Figura 30, pode-se observar que, assim como nos solventes químicos, o aumento da pressão e a redução da temperatura interferem positivamente no processo, aumentando a absorção e, conseqüentemente, reduzindo a fração molar de CO₂ na corrente de gás doce. Também é interessante notar que os efeitos destes fatores são muito mais significativos do que para as soluções aquosas de aminas, o que era esperado, visto que o processo de absorção física ocorre por meio da solubilidade dos gases ácidos no solvente e é favorecido com o aumento da pressão e redução da temperatura, enquanto que na absorção com soluções aquosas de amina, a absorção ocorre por meio das reações químicas entre o gás ácido e o solvente (BERGEL; TIERNO, 2009).

Como já mencionado anteriormente, a recuperação dos solventes físicos contendo apenas o gás ácido CO₂ ocorre por uma série de vasos *flashs*, sem a necessidade de adição de temperatura, logo, diferentemente dos solventes químicos, é usual utilizar menores temperaturas no processo de absorção. Entretanto, quanto menor a temperatura, maiores são os gastos de refrigeração no processo e, além disso, é possível observar, a partir da Figura 30, que para altas pressões, o efeito da temperatura se torna menos significativo conforme a sua redução. Logo, diante do significativo efeito da pressão no processo, optou-se por utilizar a pressão de operação de 50 atm com uma temperatura de alimentação de DEPG de 20 °C, próxima à temperatura ambiente.

Nas condições selecionadas, novamente, foi calculada a razão L/G necessária para se obter a fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás natural, que apresentou um valor de 0,6. Nessa razão L/G a absorção de CH₄ pelo solvente DEPG foi de 9,65%, sendo necessário retornar com este gás para a coluna absorvedora, visto que, o CH₄ é o principal componente do gás natural. Para realizar a separação do CH₄ do solvente DEPG, foi adicionado um vaso *flash* operando com a pressão de 20 atm, valor determinado com base na pressão de operação da coluna, como já mencionado anteriormente (KOHL; NIELSEN, 1997; MITRA, 2015). A corrente de topo do vaso *flash* contendo o CH₄, antes de ser encaminhada para a coluna de absorção, é direcionada para um compressor e, em seguida, para um trocador de calor, para os ajustes de pressão e temperatura, respectivamente. Como parte do CO₂ absorvido pelo solvente retorna junto à corrente de CH₄, a razão L/G foi novamente calculada, apresentando um valor de 0,68. Após a etapa de recuperação de CH₄, a perda deste gás passou a ser de 3,64%.

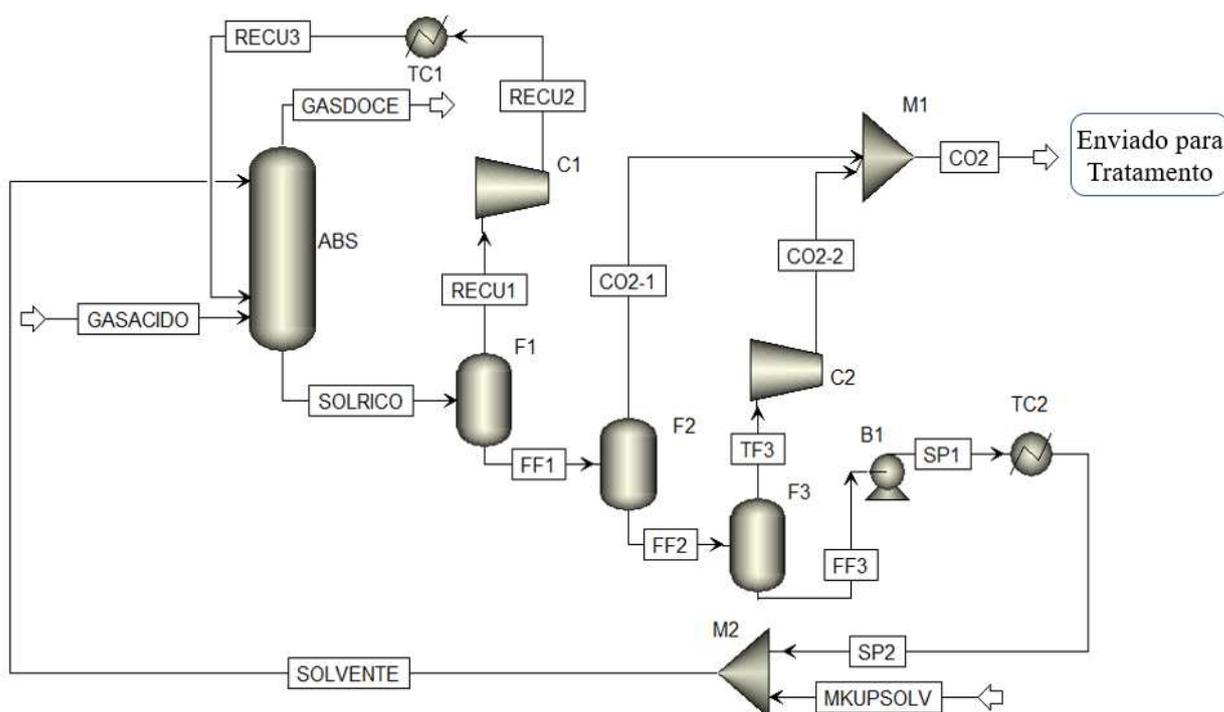
É interessante mencionar que, mesmo presentes em baixas frações molares na corrente de gás natural, as absorções dos demais hidrocarbonetos presentes no sistema, C₂H₆, C₃H₈ e n-butano, foram de 92,76%, 99,99% e 100%, respectivamente. Segundo Kohl e Nielsen (1997), esse é um comportamento típico dos solventes físicos visto que, a solubilidade dos

hidrocarbonetos tende a aumentar com peso molecular do hidrocarboneto. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de Maia (2018), na qual a autora avaliou a absorção dos hidrocarbonetos em solventes físicos utilizados para tratar uma corrente de gás natural contendo 70% de CO₂ em uma coluna de alta eficiência, utilizando os diferentes modelos termodinâmicos disponíveis.

Após a simulação da coluna de absorção com a recuperação do CH₄, a corrente de fundo do vaso *flash* 1 foi submetida a uma sequência de dois outros vasos *flash*, para a remoção dos demais gases da corrente de solvente, com pressões dentro da faixa das utilizadas nos processos típicos de solventes físicos, sendo o segundo com pressão mediana de 8 atm e o terceiro com um vácuo de 0,5 atm (KOHL; NIELSEN, 1997; BUCKLIN; SCHENDEL, 1984; ZHANG *et al.*, 2020). Após os vasos *flashes*, a corrente de solvente tratado foi enviada para uma bomba e, em seguida, para um trocador de calor, para a correção da pressão e temperatura, respectivamente. O solvente perdido no processo foi adicionado à corrente por meio de uma corrente de *make-up*. Em seguida, o solvente recuperado foi redirecionado para a coluna de absorção, fechando o processo. As correntes de topo dos vasos *flashes*, contendo o CO₂ e os demais gases dessorvidos, são enviadas para tratamento para posterior utilização do CO₂.

O processo completo para o solvente físico DEPG é apresentado na Figura 31.

Figura 31-Esquema do processo completo de absorção de CO₂ utilizando solventes físicos



Na Tabela 30, são apresentadas as principais informações obtidas após a simulação do processo de absorção completo utilizando o solvente físico DEPG para o tratamento da corrente de Gás 1, com recuperação de 94,47% do CO₂.

Tabela 30-Resumo do processo completo de absorção com o solvente físico DEPG para o tratamento da corrente de Gás 1

Parâmetro	Valor
Razão L/G	0,68
Vazão mássica (kg/h)	228.375,40
Perda de CH ₄ (%)	3,64
<i>Make-up</i> de DEPG (kg/h)	0,073
Recuperação CO ₂ (%)	94,47
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,028
Energia requerida (kW)	
Compressor 1 - C1	100,51
Compressor 2 - C2	106,12
Trocador de calor - TC1	-113,62
Trocador de calor - TC2	-465,50
Bomba 1 – B1	397,66
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	1.741.399,61
Utilidades (\$)	390.825,27
TAC	971.291,81

Fonte: do Autor (2021)

É interessante observar que o processo de absorção completo utilizando DEPG requer baixas quantidades de energia quando comparado às soluções aquosas de aminas já apresentadas, visto que a recuperação do solvente ocorre sem a necessidade da adição de calor.

4.3.1.1.3 Solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 1

O processo de remoção de somente CO₂ utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) se assemelha ao do solvente físico DEPG e é composto pela etapa de absorção na coluna absorvedora, pela etapa de recuperação do solvente, composta por uma série de vasos *flashes*, e pelo reciclo do solvente. Vale ressaltar que, como a absorção do CO₂ com o solvente DES

ChCl/ureia (1:2) ocorre por meio da solubilidade do gás no solvente, as ligações são fracas e, por isso, podem ser desfeitas apenas pela redução da pressão, diferente dos processos com solventes químicos que ocorrem por meio de ligações químicas e por isso são mais fortes e necessitam de uma coluna de regeneração para desfazê-las.

Como já relatado anteriormente, por se tratar de um solvente não convencional, os dados experimentais disponíveis para os solventes DES's são escassos e, devido a isso, nas simulações envolvendo o solvente DES ChCl/ureia (1:2), os parâmetros e suas faixas de análises foram ajustados para que se fosse trabalhado dentro das faixas avaliadas e validadas. As especificações, condições iniciais e faixas adotadas para as análises da coluna absorvedora são apresentadas na Tabela 31.

Tabela 31- Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 1

Parâmetros	Valor
Fração molar de CH ₄ do gás natural	0,9008
Pressão do sistema (atm)	30
Número de estágios	12
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	35
Razão L/G	3,12
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Pressão de operação	20 – 40
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	35 – 60
Número de estágios	4 – 20

Fonte: do Autor (2021)

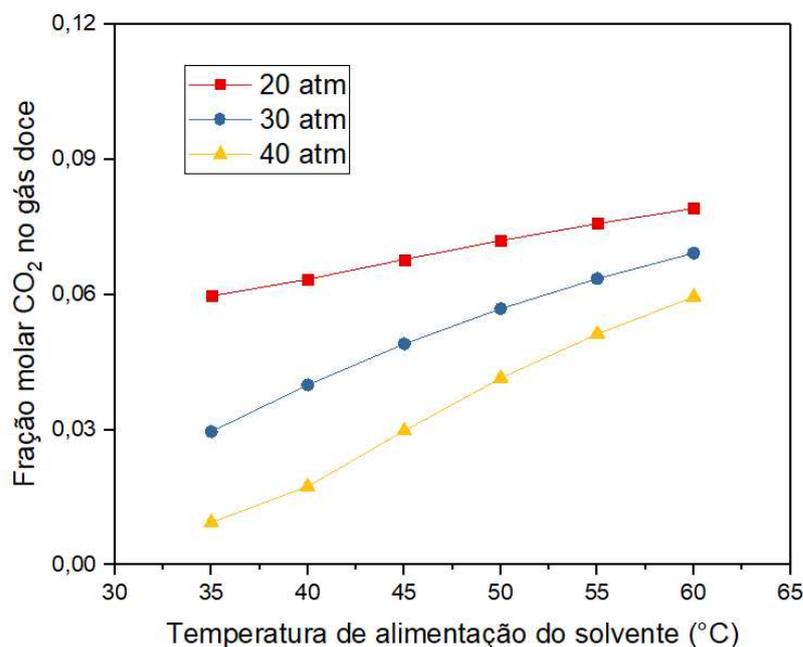
Devido à ausência de dados para todos os pares binários e de todas as propriedades do solvente DES ChCl/ureia (1:2) no simulador, a composição da corrente foi ajustada para apresentar apenas componentes que apresentam dados na literatura de interação binária com o solvente DES, nesse caso: CH₄, N₂ e CO₂. As frações molares de CO₂ e N₂ permaneceram as mesmas, enquanto a de CH₄ passou a ser 0,9008. Novamente, devido à limitação da maioria dos dados experimentais, utilizados para os cálculos dos parâmetros binários, a pressões próximas de 40 atm, optou-se por utilizar uma pressão inicial de 30 atm, para que com isso, na análise de sensibilidade, pudessem ser analisados valores abaixo e acima deste. O valor inicial do número de estágios foi adotado de maneira aleatória, porém levando em consideração a

semelhança do processo com o dos solventes físicos. Como já mencionado, devido às limitações e altos valores de viscosidade do solvente DES ChCl/ureia (1:2), a temperatura mínima adotada para as análises desse trabalho foi de 35 °C, sendo esta adotada como condição inicial e valor mínimo da análise de sensibilidade.

O solvente DES foi usado na sua forma pura, porém com uma fração mássica de 0,001 de CO₂ na corrente de alimentação referente ao resíduo de gás após a etapa de recuperação do solvente. A razão L/G inicial foi determinada por meio da função *Design Specification* presente no simulador, no qual obteve-se a vazão necessária para se obter a fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás doce, nas demais condições iniciais adotadas.

As análises da pressão de operação e da temperatura da corrente de solvente, em função da fração molar de CO₂ no gás doce, foram avaliadas em conjunto e são apresentadas na Figura 32.

Figura 32-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo em função da fração molar de CO₂ para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)



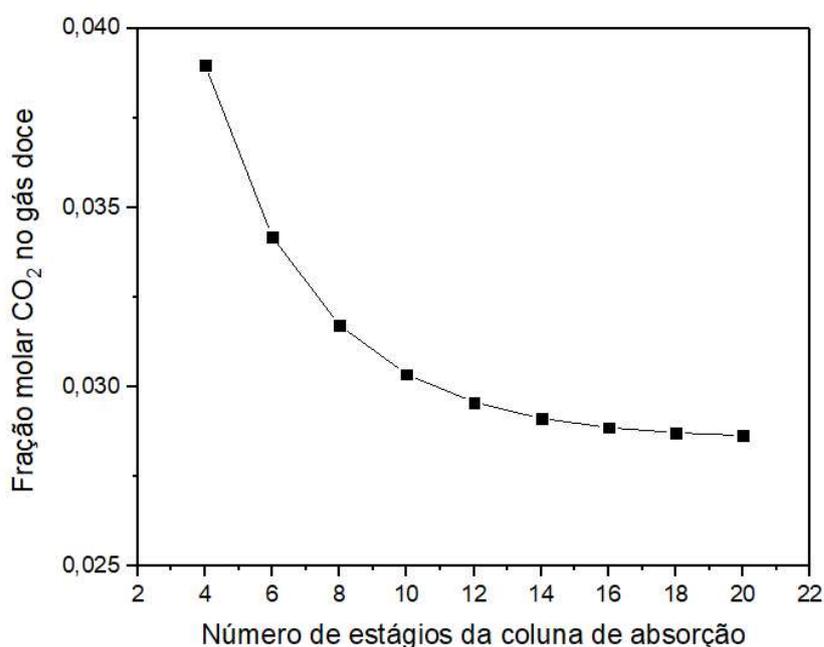
Fonte: do Autor (2021)

É possível observar, por meio da Figura 32, que o comportamento do solvente DES ChCl/ureia (1:2) é semelhante ao do DEPG, tendo o processo de absorção favorecido de maneira significativa com o aumento da pressão e redução da temperatura, assim como os dados de solubilidade. Tais resultados confirmam o comportamento físico da absorção do solvente

DES ChCl/ureia (1:2) em gases e vão ao encontro aos resultados obtidos experimentalmente por Liu *et al.* (2019). Diante dos resultados apresentados na Figura 32, optou-se por utilizar as condições de pressão e temperatura que apresentaram a maior absorção de CO₂ e, conseqüentemente, a menor fração molar de CO₂ no gás doce, sendo estes os valores de 40 atm e 35 °C, respectivamente.

A análise do número de estágios da coluna de absorção em função da fração molar de CO₂ no gás doce é apresentada na Figura 33.

Figura 33-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna absorvedora do processo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)



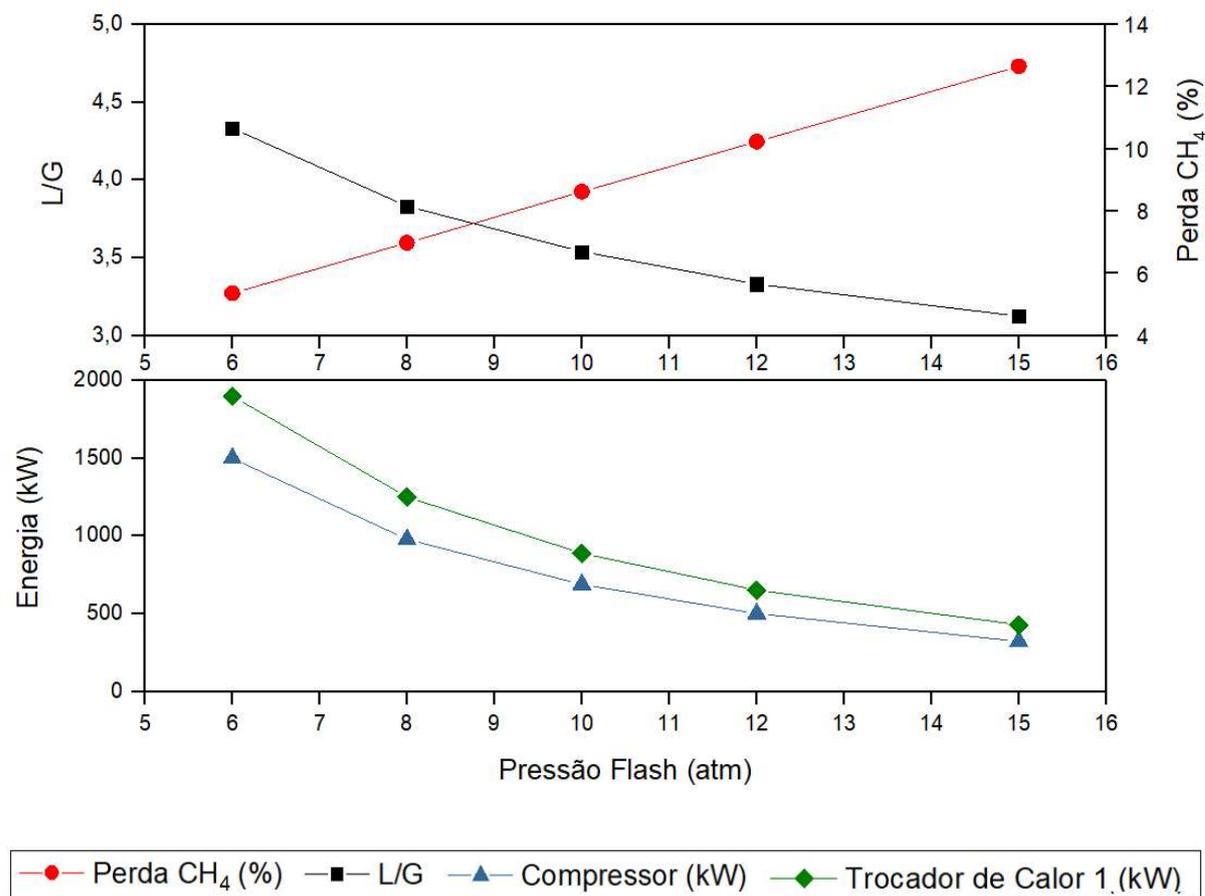
Fonte: do Autor (2021)

A partir da Figura 33, é possível observar que o aumento do número de estágios favorece o processo de absorção, reduzindo a quantidade de CO₂ no gás natural tratado. Quanto maior o número de estágios, maior a área disponível para a transferência de massa entre o CO₂ e o solvente DES ChCl/ureia (1:2) entretanto, a partir de 12 estágios a remoção passa a ser praticamente constante e, devido a isso, optou-se por manter os 12 estágios na coluna de absorção.

Após a determinação das condições de operação da coluna de absorção, foi calculada a razão L/G necessária para se obter a fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás natural, que apresentou um valor de 2,33. Utilizando essa razão, a absorção de CH₄ pelo DES ChCl/ureia (1:2) foi de 26,98%, um valor extremamente alto quando comparado aos demais

solventes analisados nesse trabalho. Logo, assim como para o solvente físico DEPG, foi necessário retornar com o CH₄ para a coluna absorvedora, por meio da adição de um vaso *flash*. Ao se avaliar o efeito da pressão no vaso *flash* 1, foi observado que a redução da pressão, além de favorecer a recuperação de CH₄, favorecia também a dessorção do CO₂ do solvente, retornando-o para a coluna de absorção. Logo, altas recuperações de CH₄, resultavam na dessorção de grandes quantidades de CO₂ e, conseqüentemente, requeriam maiores quantidades de energia pelo compressor e trocador de calor, além de uma maior razão L/G para se obter o gás natural dentro das especificações. Diante disso, optou-se por manter o *flash* 1 a uma pressão intermediária, próximo aos valores utilizados para os solventes físicos (entre o valor da pressão da coluna absorvedora dividida por 2 e por 3 - P/2 e P/3), e retornar, também, com a corrente de topo de um segundo vaso *flash* com uma pressão inferior ao do primeiro. Essa é uma abordagem comum em processos que são necessárias altas recuperações de CH₄, como no de líquidos iônicos e solventes eutéticos profundos, visto que essa configuração requer menores quantidades de energia pelo compressor, que é adicionado para corrigir a pressão da corrente de CH₄ recuperada (LIU *et al.*, 2016; HAIDER *et al.*, 2019). Diante disso, optou-se por fixar uma pressão de 17 atm para o *flash* 1 e avaliar a pressão do *flash* 2 em função: da perda de CH₄ (%), da razão L/G necessária para se obter o gás natural dentro das especificações após o retorno da corrente, e das energias requeridas pelo compressor e pelo trocador de calor para a correção da pressão e temperatura da corrente de recuperação, respectivamente. A análise de sensibilidade da pressão do *flash* 2 é apresentada na Figura 34.

Figura 34-Análise de sensibilidade da pressão de operação do vaso *flash* 2 do processo para a corrente de Gás 1 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)



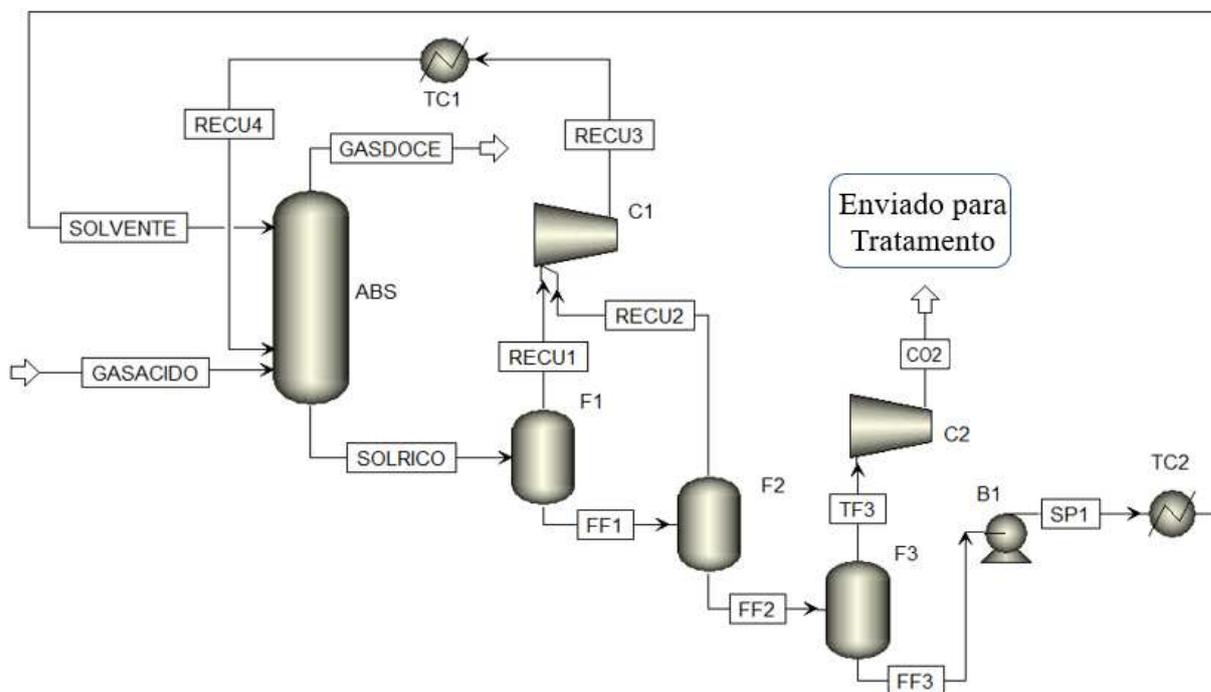
Fonte: do Autor (2021)

A partir da Figura 34 é possível observar que maiores recuperações de CH₄ requerem menores pressões e, conseqüentemente, maiores razões L/G e maiores energias pelo compressor e trocador de calor. As maiores razões L/G se devem à maior quantidade de CO₂ desorvida junto ao CH₄. Os maiores valores de energias se devem à maior compressão no compressor, que resulta em uma corrente com maior temperatura, que deve ser ajustada no trocador de calor para retornar à corrente. Para comparação com os demais solventes, optou-se por utilizar o vaso *flash* 2 a uma pressão de 10 atm, com a razão L/G de 3,34 e perda de aproximadamente 8% de CH₄.

Para a recuperação do solvente e remoção dos demais gases, foi inserido um terceiro vaso *flash* com pressão de 0,3 atm. Em seguida, a corrente contendo o solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi direcionada para um trocador de calor, para as correções da pressão e temperatura, respectivamente. Vale ressaltar que, devido à baixa pressão parcial do solvente DES ChCl/ureia (1:2), diferentemente dos processos apresentados anteriormente, não há perdas de solvente no

processo e, por isso, não é necessária a reposição deste. O processo completo para o solvente DES ChCl/ureia (1:2), apresentado na Figura 35, foi baseado em processos típicos de absorção de solventes físicos (KOHL; NIELSEN, 1997) e a etapa de recuperação do CH₄, utilizando uma série de dois *flashes*, foi baseada no trabalho de Haider *et al.*, 2019.

Figura 35-Esquema do processo completo de absorção do gás CO₂ pelo solvente DES ChCl/ureia (1:2)



Fonte: Adaptado de Haider *et al.* (2019)

Na Tabela 32, são apresentadas as principais informações obtidas após a simulação do processo de absorção completo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 1, com recuperação de 93,25% do CO₂.

Tabela 32- Resumo do processo completo de absorção com o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 1

Parâmetro	Valor
Razão L/G	3,34
Vazão mássica (kg/h)	346.677,30
Perda de CH ₄ (%)	8,63
Make-up de DES (kg/h)	0,00
Recuperação CO ₂ (%)	93,25
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,029

Energia requerida (kW)	
Compressor 1 - C1	690,48
Compressor 2 - C2	127,59
Trocador de calor - TC1	-756,76
Trocador de calor - TC2	-265,56
Bomba 1 – B1	443,34
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	3.597.420,24
Utilidades (\$)	684.386,28
TAC	1.883.526,36

Fonte: do Autor (2021)

É interessante observar que a maior demanda de energia no processo de absorção de CO₂ utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) é recorrente da etapa de recuperação do CH₄, o que é considerado um gasto necessário, visto que, o CH₄ é o principal constituinte do gás natural e o solvente DES apresenta alta solubilidade para este gás.

Haider *et al.*, 2019, avaliaram em seu trabalho o uso dos solventes DES ChCl/ureia (1:2) e ChCl/EG (1:2) para a remoção de 10% de CO₂ de uma corrente de gás de xisto utilizando o modelo termodinâmico Peng-Robinson. Os autores não apresentaram detalhes operacionais como temperatura, pressão e número de estágios da coluna absorvedora. Na etapa de recuperação do solvente ChCl/ureia (1:2), os autores utilizaram uma sequência de 2 vasos *flashs* com aumento de temperatura entre eles para o retorno do CH₄ para a coluna e, para a remoção dos demais gases, incluindo CO₂, C₂H₆, C₃H₈ e N₂, foi utilizado um vaso *flash* de 1 atm em alta temperatura. No processo, a perda de CH₄ foi de 6,11% e a porcentagem de CO₂ recuperado foi de 82,98% e, para isso, os autores gastaram apenas com os equipamentos de aquecimento uma quantidade de energia de 4435,32 kW, valor muito maior do que toda a energia requerida no processo desse trabalho. Vale ressaltar que os autores não informaram as condições de operação do processo, impedindo uma maior comparação entre os processos e das possíveis diferenças. Entretanto, observa-se que a perda de CH₄ e a recuperação de CO₂ foram semelhantes às obtidas nesse trabalho logo, pode-se dizer que os resultados obtidos nesse estudo, para o processo de absorção de CO₂ utilizando o ChCl/ureia (1:2), estão de acordo com os encontrados na literatura e apresentam menores requisitos de energia.

No próximo tópico será apresentada a comparação do solvente DES ChCl/ureia (1:2) com os demais solventes avaliados para o tratamento da corrente de gás natural 1.

4.3.1.1.4 Comparação dos solventes para o Gás 1

A Tabela 33 apresenta os principais parâmetros obtidos para os processos completos de todos os solventes avaliados para a corrente de gás natural 1, com vazão de 1.200 kmol/h, juntamente com seus custos anuais totais (TAC) e seus respectivos preços, obtidos por meio de uma pesquisa de mercado. Vale ressaltar que os preços apresentados são referentes aos solventes puros, isto é, com pureza igual ou superior a 98,00%. O preço do solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi calculado a partir do valor de mercado do cloreto de colina que varia de 1,8 a 9,8 \$/kg, do valor da ureia de 0,9\$/kg e da proporção 1:2 e, por isso, para este solvente é apresentada uma faixa de preço, sendo o valor mínimo e o máximo, calculado com o menor e o maior preço do cloreto de colina, respectivamente. A água adicionada aos solventes químicos, para formar as soluções, apresenta um preço de $1,7 \times 10^{-4}$ \$/kg (Turton *et al.*, 2018).

Tabela 33-Parâmetros obtidos para os processos completos para cada solvente avaliado na corrente de gás natural 1

Parâmetro	MEA	DEA	DEPG	ChCl/ureia (1:2)
Preço (\$/kg)	3,00	3,00	7,20	1,40 ^a / 5,66 ^b
Concentração mássica (%)	30%	30%	100%	100%
Razão L/G	1,15	1,36	0,68	3,34
Vazão mássica (kg/h)	31.768,39	39.230,69	228.375,40	346.677,30
Absorção de CH ₄ (%)	0,029	0,0037	3,64	8,63
Make-up de solvente (kg/h)	0,69	0,0075	0,073	0,00
Make-up de Água (kg/h)	2.122,64	371,45	-	-
Recuperação de CO ₂ (%)	86,38	99,00	94,47	93,25
Refervedor (GJ/ton CO ₂)	9,31	3,28	-	-
Análise de custos				
Equipamentos (\$)	1.853.843,57	1.405.344,50	1.741.399,61	3.597.420,24
Utilidades (\$)	1.002.501,88	399.243,18	390.825,27	684.386,28
TAC	1.620.449,74	867.691,34	971.291,81	1.883.526,36

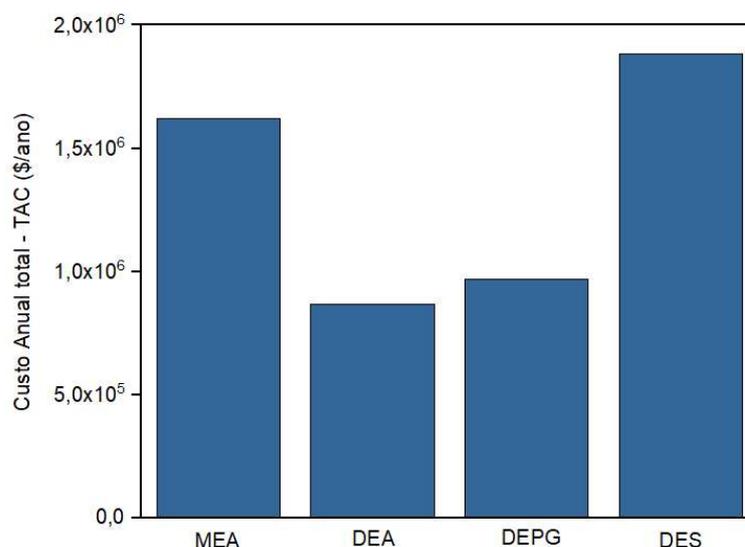
^a Valor obtido com o preço de 1,8 \$/kg para o cloreto de colina com ureia

^b Valor obtido com o preço de 9,8 \$/kg para o cloreto de colina com ureia

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 36 apresenta os custos anuais totais (TAC) de cada solvente em um gráfico de colunas, para melhor visualização destes.

Figura 36-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento do gás natural 1



Fonte: do Autor (2021)

Ao se avaliar a razão L/G molar entre os solventes, foi observada a seguinte ordem crescente: DEPG < MEA < DEA < DES. Entretanto, é interessante avaliar a quantidade de massa necessária por tipo de solvente, visto que, as massas molares se diferem entre si e as aminas são utilizadas como soluções aquosas. A ordem crescente observada para a vazão mássica dos processos foi: MEA < DEA < DEPG < DES. As soluções aquosas de aminas são altamente reativas com o CO₂ e, por isso, são amplamente utilizadas para a remoção deste gás, sendo que, dentre elas, a amina MEA é a mais reativa e apresenta maior eficiência de absorção e, por isso, requer uma menor quantidade de solvente. Diante disso, pode-se concluir que a solução aquosa de MEA apresenta maior absorção de CO₂, seguida da solução aquosa de DEA. Esse comportamento está de acordo com os resultados experimentais de Chowdhury *et al.* (2011) e Dubois e Thomas (2013).

O solvente físico DEPG, apesar de apresentar a menor razão L/G requer uma alta vazão mássica de solvente, visto o seu alto valor de massa molar. Esse resultado já era esperado, visto que, a corrente de gás natural 1 apresenta um valor intermediário de fração molar de CO₂. No processo utilizando solventes físicos, a absorção é governada pela solubilidade e é favorecida em altas pressões parciais, isto é, em maiores pressões e maiores concentrações molares de CO₂ na corrente de gás natural, visto que a pressão parcial é a multiplicação destes dois fatores. A mesma justificativa pode ser utilizada para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). Entretanto, é importante ressaltar que as simulações do DES foram limitadas às condições avaliadas

experimentalmente na literatura e, devido a isso, a pressão do processo foi avaliada até no máximo 40 atm, sendo que, em maiores pressões provavelmente o solvente apresentaria uma maior capacidade de absorção, requerendo uma menor quantidade de solvente. Outro fator que apresentou grande influência na quantidade de vazão necessária para o solvente físico DEPG e, principalmente, para o DES ChCl/ureia (1:2) foi a alta absorção de CH₄ por estes solventes, sendo necessário o retorno deste gás para a coluna de absorção e, conseqüentemente, o aumento da razão L/G visto o retorno conjunto de parte do CO₂ absorvido.

As correntes de *make-up* foram necessárias devido às perdas de solvente durante o processo, sendo que, o solvente MEA apresentou a maior perda devido à sua maior pressão de vapor, enquanto que o solvente DES ChCl/ureia (1:2) não apresentou qualquer perda, visto sua pressão de vapor ser considerada nula.

As principais diferenças dos demais parâmetros avaliados (*make-up* de água, recuperação de CO₂ e energia requerida pelo processo) são decorrentes dos diferentes processos de recuperação. Para as soluções aquosas de aminas, devido às interações químicas com o gás ácido, é necessário adição de calor em uma coluna de regeneração, enquanto que, para o solvente físico DEPG e o DES ChCl/ureia, o processo de absorção ocorre pela solubilidade do CO₂ nestes e, devido a isso, apenas a redução de pressão em uma série de *flashes* é suficiente para recuperá-los.

A maior demanda energética na coluna de regeneração dos solventes químicos é decorrente do refeedor. O calor requerido pelo refeedor é o resultado da soma do calor necessário para: alcançar a temperatura da solução até o ponto de ebulição, desfazer as ligações químicas entre o solvente e o gás ácido e gerar a quantidade de vapor necessária para a remoção do CO₂ (LI *et al.*, 2016). Logo, quanto maior o calor de reação da amina, mais vapor será necessário e, conseqüentemente, maior será a energia necessária para desfazer as ligações e a remoção do CO₂ desta. Dentre as aminas analisadas, como apresentado anteriormente na Tabela 33, a MEA apresenta maior calor de reação e maior entalpia de vaporização e, por isso, possui uma regeneração que requer maiores equipamentos, uma maior razão de refluxo e maior energia, além de perder uma maior quantidade de água e apresentar menor recuperação de CO₂, assim como relatado por Kohl e Nielsen (1997). Os resultados de energia das soluções aquosas de aminas seguiram as mesmas tendências observadas nos trabalhos experimentais de Sakwattanapong *et al.* (2005) e de Dubois e Thomas (2013).

A energia demandada pelo solvente DEPG e pelo DES ChCl/ureia (1:2) é recorrente de bombas, compressores e trocadores de calor presentes nos processos. A maior energia requerida

por estes solventes, principalmente pelo solvente DES, é decorrente das altas vazões e da etapa de recuperação do CH₄, que, como já demonstrado, é proporcional ao aumento da energia.

Observando as análises de custo, é interessante observar que o custo de equipamentos do solvente DEPG é próximo ao das soluções aquosas de aminas, mesmo com uma maior vazão mássica necessária. Esse resultado é decorrente, principalmente, da coluna de regeneração presente nos processos dos solventes químicos que, além do condensador, possui o refulvedor que requer uma alta área para transferência de calor, aumentando os custos do equipamento. O alto custo dos equipamentos para o solvente DES ChCl/ureia (1:2) é decorrente da alta vazão e, principalmente, da alta absorção de CH₄ por este solvente, que faz com que seja necessário o retorno de uma grande quantidade deste gás para a coluna de regeneração, passando por um compressor e um trocador de calor.

Os custos com utilidades das aminas são, principalmente, decorrentes do equipamento refulvedor presente na coluna de regeneração, enquanto que, os maiores custos de utilidade do DEPG e do DES ChCl/ureia são decorrentes das altas vazões destes solventes e da etapa de recuperação do CH₄. É interessante observar que mesmo com uma maior vazão e com a etapa de recuperação de CH₄ com o compressor, o solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresentou menor custo de utilidade quando comparado à solução aquosa de MEA, que requer altas energias na coluna de regeneração. Entretanto, o solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresentou um maior gasto com equipamentos devido à sua alta vazão e por isso apresentou um maior valor de TAC.

Diante do apresentado, a ordem crescente do custo anual total dos solventes foi: DEA < DEPG < MEA < DES, sendo o processo utilizando o solvente DEA com menor custo e o processo com DES ChCl/ureia (1:2) com maior custo.

Apesar do maior custo anual total do solvente DES ChCl/ureia (1:2), é interessante observar que este apresentou um valor próximo ao da solução aquosa de MEA para esta condição, em que é recuperado aproximadamente 87% do CO₂ e requer altas energias pelo refulvedor. Logo, a substituição da solução aquosa de MEA pelo solvente DES ChCl/ureia (1:2) em processos com composições e condições semelhantes à utilizada nesse trabalho pode ser vantajoso, visto que, apesar do maior custo anual total pelo processo utilizando o DES ChCl/ureia (1:2), o processo utilizando o solvente MEA perde cerca de 5.400,00 kg/ano de solvente enquanto o DES não apresenta perdas.

Do ponto de vista ambiental, o solvente DES ChCl/ureia (1:2) é o mais vantajoso, visto que não apresenta perdas de solvente durante o processo. Além disso, o DES é considerado não tóxico, não inflamável e apresenta alta biodegradabilidade, enquanto os demais são corrosivos, inflamáveis, tóxicos, apresentam problemas de armazenagem e aumentam os riscos de exposição

dos trabalhadores, podendo levar a acidentes graves. Segundo as fichas de informações dos produtos químicos (FISPQ) encontradas nos sites de vendas dos solventes, o solvente MEA pode causar queimaduras à pele e danos aos olhos, o solvente DEA pode causar problemas aos órgãos após a exposição repetida ou prolongada, enquanto o solvente DEPG pode causar irritações na pele. Além disso, em todas as fichas é mencionado que o descarte desses solventes no meio ambiente deve ser evitado.

De uma maneira geral, pode-se concluir que, com base na análise de custo total anual, o solvente que se apresentou mais vantajoso para essa corrente de gás natural com uma concentração intermediária de CO₂, foi a solução aquosa de DEA, seguido do solvente DEPG, que apresentou o segundo menor valor de TAC.

4.3.1.2 Avaliação da captura de CO₂ de uma corrente contendo 25% de CO₂ (Gás 2)

As simulações para a remoção de CO₂ da corrente de gás natural 2, contendo 25,0% de CO₂ (REZAKAZEMI *et al.*, 2017), foram realizadas para os solventes físicos DEPG, PC e NMP, e para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). As especificações adotadas para a corrente de gás natural 2 são apresentadas na Tabela 34.

Tabela 34- Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 2

Parâmetros	Valor
Vazão molar (kmol/h)	1200
Temperatura (°C)	35
Pressão (atm)	40
Composição (fração molar)	
CO ₂	0,25
CH ₄	0,74
N ₂	0,01

Fonte: do Autor (2021)

Os demais parâmetros de operação serão apresentados nos próximos tópicos, sendo o primeiro para os solventes físicos DEPG, PC e NMP, onde serão apresentados em conjunto e o segundo para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). O último tópico apresenta uma análise

comparativa do desempenho dos solventes para o processo de absorção da corrente de gás natural 2.

4.3.1.2.1 Solventes físicos para o Gás 2

O processo de remoção de CO₂ utilizando solventes físicos é composto pela etapa de absorção na coluna absorvedora, pela etapa de recuperação do solvente, realizada por uma série de vasos *flashes*, e pelo reciclo do solvente, assim como apresentado para o DEPG na Figura 31 da seção anterior.

As análises das colunas absorvedoras dos solventes físicos DEPG, PC e NMP foram realizadas utilizando as especificações do gás natural apresentadas anteriormente na Tabela 34. As demais condições iniciais adotadas para as simulações e as faixas avaliadas na análise de sensibilidade são apresentadas na Tabela 35.

Tabela 35-Processo utilizando o solvente físico DEPG para o Gás 1

Parâmetros	Valor
Número de estágios	12
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	25
Pressão do sistema (atm)	40
Razão L/G - DEPG	0,99
Razão L/G - PC	2,24
Razão L/G - NMP	2,94
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Pressão de operação	20 – 50
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	0 – 35

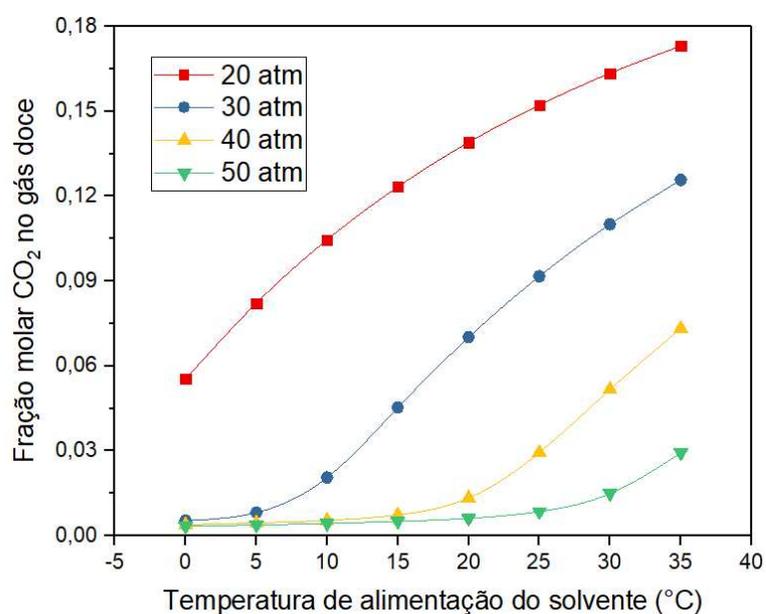
Fonte: do Autor (2021)

Novamente, o número de estágios foi determinado com base em trabalhos na literatura que utilizam solventes físicos em altas pressões parciais e em equilíbrio (IM *et al.*, 2015). As faixas de temperatura e pressão variadas foram as mesmas utilizadas para o solvente DEPG na corrente de Gás 1. Todos os solventes físicos foram utilizados em sua forma pura e, para todos, foi considerada uma fração mássica de 0,001 de CO₂ na corrente de alimentação, referente ao resíduo de gás após a etapa de recuperação do solvente. As razões L/G iniciais foram

determinadas por meio da função *Design Specification* presente no simulador, na qual foi obtida a vazão necessária para cada solvente, para se obter uma fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás doce.

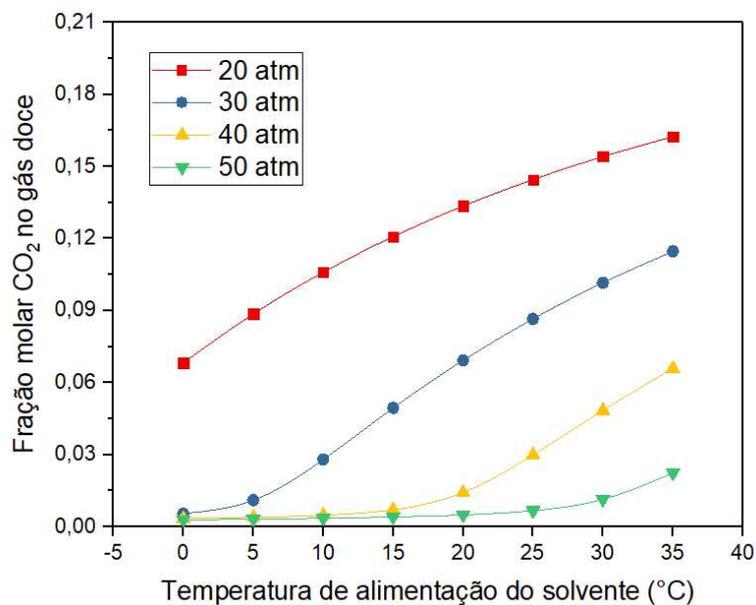
As análises de sensibilidade da pressão de operação e da temperatura de entrada dos solventes são apresentadas nas Figuras 37, 38 e 39, para os solventes DEPG, PC e NMP, respectivamente.

Figura 37-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando o solvente físico DEPG



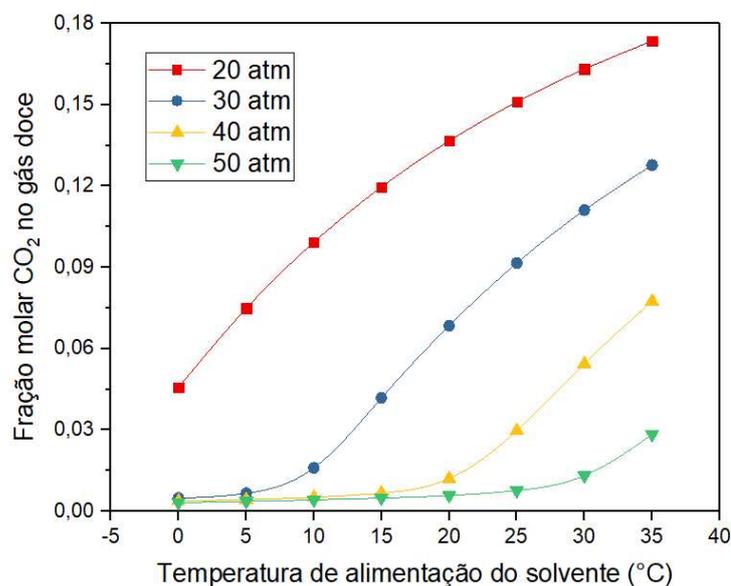
Fonte: do Autor (2021)

Figura 38-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando o solvente físico PC



Fonte: do Autor (2021)

Figura 39-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando o solvente físico NMP



Fonte: do Autor (2021)

Como já mencionado na análise do solvente DEPG para o Gás 1, o aumento da pressão e a redução da temperatura aumentam a solubilidade de CO₂ nos solventes físicos e, conseqüentemente, aumentam a capacidade de absorção, diminuindo a fração molar de CO₂ na

corrente de gás natural. Novamente, optou-se por utilizar a temperatura de 20 °C para todos os solventes, visto que, trabalhar com temperaturas próximas à do ambiente, evita gastos com a refrigeração do solvente. Nessa temperatura, a menor fração molar de CO₂ foi obtida para a pressão de 50 atm e, por isso, optou-se por utilizar essa pressão.

Nas condições selecionadas, para cada corrente, foram calculadas as razões L/G (apresentadas na Tabela 36 como Razão L/G 2) necessárias para se obter a fração molar de 0,03 de CO₂ nas correntes de gás natural. Novamente, grandes quantidades de CH₄ foram absorvidas pelos solventes, sendo necessário o retorno deste para a coluna. Para cada solvente, a recuperação do CH₄ foi realizada utilizando o vaso *flash* com pressão de 20 atm (MITRA, 2015), um compressor e um trocador de calor. Após a recuperação de CH₄, para cada solvente, a razão L/G (Razão L/G 3) foi reajustada e o processo de recuperação com uma série de dois *flashes* com pressão de 8 e 0,2 atm foi simulado, juntamente ao reciclo do solvente, como apresentado anteriormente na Figura 31. Os resultados obtidos para as simulações utilizando a corrente de gás natural 2 para os solventes DEPG, PC e NMP são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36-Parâmetros das análises dos processos completos de absorção para os solventes físico DEPG, PC e NMP para o Gás 2

Parâmetro	DEPG	PC	NMP
Razão L/G 2	0,75	1,75	2,25
Perda de CH ₄ sem recuperação (%)	11,99	3,98	15,70
Razão L/G 3	0,87	1,85	2,69
Vazão mássica (kg/h)	289.646,85	226.340,74	319.797,75
Perda de CH ₄ após recuperação (%)	3,89	1,16	5,54
<i>Make-up</i> de solvente (kg/h)	0,17	5,53	38,29
Recuperação de CO ₂ (%)	97,76	97,65	97,53
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,029	0,028	0,030
Energia requerida (kW)			
Compressor 1 - C1	155,59	52,43	196,45
Compressor 2 - C2	337,36	363,33	344,43
Trocador de calor - TC1	-178,84	-62,56	-229,37
Trocador de calor - TC2	-465,50	-401,83	-555,50
Bomba 1 – B1	397,66	353,35	548,05
Análise de Custos			
Equipamentos (\$)	3.146.543,61	2.617.682,73	3.387.549,31
Utilidades (\$)	599.450,28	466.014,14	658.204,21
TAC	1.648.298,16	1.338.575,05	1.787.387,31

Os solventes físicos avaliados apresentam a mesma configuração de planta e por isso os custos dos equipamentos e utilidades variaram de acordo com a quantidade de vazão mássica de solvente necessária, visto que, a vazão de solvente interfere diretamente no TAC, como mencionado anteriormente. As discussões das diferenças dos parâmetros serão apresentadas no tópico de comparação entre os solventes.

4.3.1.2.2 Solvente DES- ChCl/ureia (1:2) para o Gás 2

Para a análise da remoção de CO₂ da corrente de gás natural 2 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi utilizada a mesma configuração de processo apresentada anteriormente na Figura 35. As especificações, condições iniciais e faixas adotadas para as análises da coluna absorvedora são apresentadas na Tabela 37.

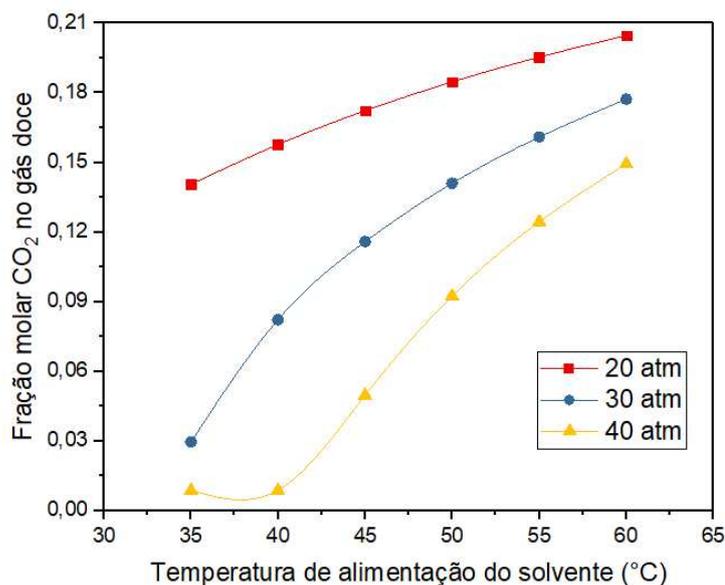
Tabela 37- Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 1

Parâmetros	Valor
Número de estágios	15
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	35
Pressão do sistema (atm)	30
Razão L/G	3,93
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Pressão de operação	20 – 40
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	35 – 60
Número de estágios	4 – 20

Fonte: do Autor (2021)

A seleção das faixas operacionais e parâmetros iniciais foi realizada da mesma maneira descrita no item 4.3.1.1.3. As análises da pressão de operação e da temperatura da corrente de solvente, em função da fração molar de CO₂ no gás doce, foram avaliadas em conjunto e são apresentadas na Figura 40.

Figura 40-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 2 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)

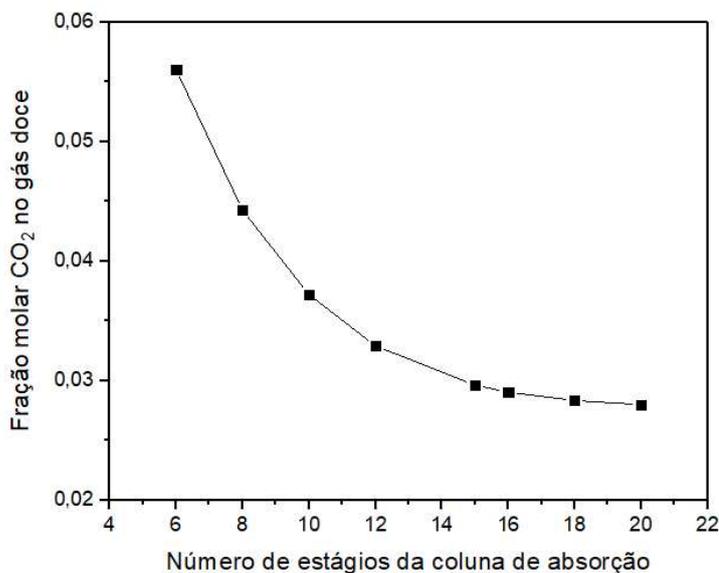


Fonte: do Autor (2021)

Novamente foi observado que a redução da pressão e o aumento da temperatura favorecem o processo de absorção de CO₂ e reduzem a fração molar deste gás na corrente de gás natural. É interessante notar que para a pressão de 40 atm, as temperaturas de 35 e 40 °C removem a mesma quantidade de CO₂ do gás natural. Entretanto, como não é necessário o aquecimento da corrente de solvente durante o processo, é mais viável operar com temperaturas próximas à do ambiente e, por isso, optou-se por utilizar a temperatura de 35 °C e pressão de 40 atm.

A análise do número de estágios da coluna de absorção em função da fração molar de CO₂ no gás doce é apresentada na Figura 41.

Figura 41-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna absorvedora do processo para a corrente de Gás 2 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)

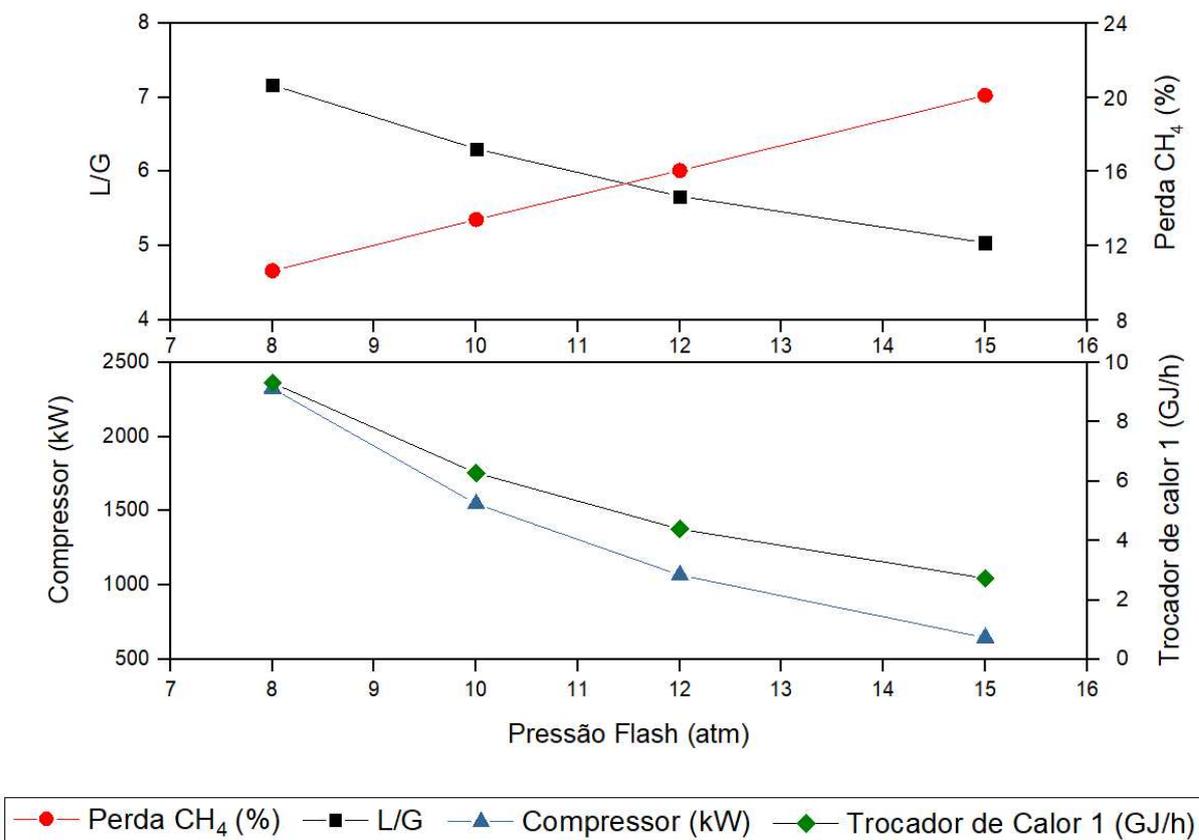


Fonte: do Autor (2021)

Na análise do número de estágios, apresentada na Figura 41, é possível observar que a partir de 15 estágios, o efeito deixa de apresentar um efeito tão significativo na fração molar de CO₂ e, por isso, optou-se por utilizar 15 estágios.

Nas condições selecionadas, a razão L/G calculada foi de 2,68 e, para este valor, foi observada uma absorção extremamente alta de 41,0% de CH₄ pelo solvente, sendo necessário o retorno deste gás para a coluna absorvedora. Novamente, a recuperação do CH₄ para a coluna de absorção foi realizada por meio de uma série de dois vasos *flashs*, seguidos por um compressor e um trocador de calor. A pressão do *flash* 1 foi fixada em 17 atm e a do *flash* 2 avaliada por meio de uma análise de sensibilidade em função da razão L/G e das energias requeridas pelo compressor e trocador de calor, apresentada na Figura 42.

Figura 42-Análise de sensibilidade da pressão de operação do vaso *flash* 2 do processo para a corrente de Gás 2 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)



Fonte: do Autor (2021)

Novamente é possível observar que a redução da pressão permite uma maior recuperação do CH₄ e, conseqüentemente, requer uma maior razão L/G e maiores quantidades de energia pelo compressor e trocador de calor. É interessante observar que, neste processo, devido à alta absorção de CH₄ pelo solvente, a recuperação ocorre de maneira mais difícil, sendo necessárias razões L/G muito maiores do que o valor inicial adotado (L/G = 2,68), além de maiores quantidades de energia. Para a comparação com os demais solventes, optou-se por utilizar a pressão de 10 atm, com a razão L/G de 6,26, e perda de 13,0% de CH₄.

Posteriormente, a corrente de fundo do segundo *flash* foi direcionada para um terceiro *flash* operando à um vácuo de 0,3 atm, para a remoção do CO₂ da corrente de solvente. Em seguida, para completar o processo, foram adicionados uma bomba e um trocador de calor para a correção da pressão e temperatura, assim como na Figura 35, apresentada anteriormente.

Na Tabela 38, são apresentadas as principais informações obtidas após a simulação do processo de absorção completo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 2, com recuperação de 93,25% do CO₂.

Tabela 38-Resumo do processo completo de absorção com o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 2

Parâmetro	Valor
Razão L/G	6,26
Vazão mássica (kg/h)	649.587,46
Perda de CH ₄ (%)	13,00
<i>Make-up</i> de DES (kg/h)	0,00
Recuperação CO ₂ (%)	95,31
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,028
Energia requerida (kW)	
Compressor 1 - C1	1.535,02
Compressor 2 - C2	545,45
Trocador de calor - TC1	-1.730,74
Trocador de calor - TC2	-381,87
Bomba 1 – B1	754,57

Fonte: do Autor (2021)

Novamente, é possível observar, pela Tabela 38, que a maior demanda de energia no processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) é decorrente da etapa de recuperação de CH₄. Entretanto, vale ressaltar que, apesar de toda energia gasta para a recuperação deste gás, o processo ainda apresenta uma perda de 13,0% de CH₄, visto à sua difícil recuperação.

No próximo tópico será apresentada a comparação do solvente DES ChCl/ureia (1:2) com os demais solventes físicos apresentados anteriormente.

4.3.1.2.3 Comparação dos solventes para o Gás 2

A Tabela 39 apresenta os principais parâmetros obtidos para os processos completos dos solventes físicos e do solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de gás natural 2, com vazão de 1.200 kmol/h, juntamente com suas análises econômicas e seus respectivos preços, obtidos por meio de uma pesquisa de mercado. Como já mencionado anteriormente, para o DES ChCl/ureia (1:2) foi apresentada uma faixa de preço que o solvente pode ser encontrado e, para determiná-la, foi levado em consideração o valor mínimo e o valor máximo do cloreto de colina encontrados no mercado atualmente.

Tabela 39-Parâmetros obtidos para os processos completos para cada solvente avaliado na corrente de gás natural 2

Parâmetro	DEPG	PC	NMP	ChCl/ureia (1:2)
Preço (\$/kg)	7,20	6,90	14,00	1,40 ^a / 5,66 ^b
Razão L/G	0,87	1,85	2,69	6,26
Vazão mássica (kg/h)	289.646,85	226.340,74	319.797,75	649.587,46
Absorção de CH ₄ (%)	3,89	1,16	5,54	13,00
Make-up de solvente (kg/h)	0,17	5,53	38,29	0,00
Recuperação de CO ₂ (%)	97,76	97,65	97,53	95,31
Análise de custos				
Equipamentos (\$)	3.146.543,61	2.617.682,73	3.387.549,31	7.587.905,01
Utilidades (\$)	599.450,28	466.014,14	658.204,21	1.536.241,67
TAC	1.648.298,16	1.338.575,05	1.787.387,31	4.065.543,34

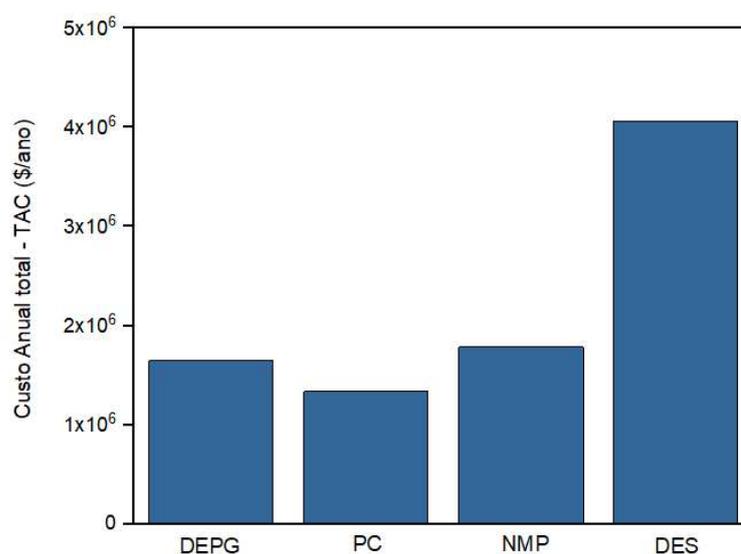
^a Valor obtido com o preço de 1,8 \$/kg para o cloreto de colina com ureia

^b Valor obtido com o preço de 9,8 \$/kg para o cloreto de colina com ureia

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 43 apresenta os custos anuais totais (TAC) de cada solvente em um gráfico de colunas, para melhor visualização destes.

Figura 43-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento do gás natural 2



Fonte: do Autor (2021)

Dentre os solventes, o solvente físico DEPG foi o que requereu menor razão L/G, seguido pelo solvente PC, NMP e DES ChCl/ureia (1:2), respectivamente. Entretanto,

novamente é interessante observar que a vazão mássica necessária de PC foi menor do que para o DEPG, apesar da maior razão L/G. Além disso, o solvente PC foi o que apresentou menor absorção de CH₄ e, conseqüentemente, menor energia requerida, visto que, para os processos físicos, a maior demanda de energia se deve à etapa de recuperação de CH₄. O solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresentou a maior absorção de CH₄ e maior energia requerida.

As correntes de *make-up* foram necessárias devido às perdas de solvente durante o processo, sendo que, o solvente NMP apresentou a maior perda, seguido do PC e DEPG. Essas perdas são proporcionais às pressões de vapor e, por isso, o valor para o solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi zero, visto que é considerado um componente não volátil. A ordem decrescente das pressões de vapor é NMP > PC > DEPG > DES ChCl/ureia (1:2), sendo esta a ordem observada para as perdas de solvente neste trabalho.

Analisando-se os custos, é possível observar que os solventes físicos apresentaram custos próximos de energia e equipamentos, enquanto que o solvente DES ChCl/ureia (1:2) novamente apresentou um maior custo, tanto de equipamentos quanto de utilidades, devido à sua alta vazão e alta absorção de CH₄. A ordem crescente do custo anual total dos solventes foi: PC < DEPG < NMP < DES, sendo o processo utilizando o solvente PC mais vantajoso devido ao seu menor custo.

Novamente, é importante ressaltar que a pressão de operação do solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi limitada a 40 atm, devido às limitações dos dados experimentais disponíveis, já explicadas anteriormente, enquanto os demais solventes físicos operaram à 50 atm. Como o aumento da pressão favorece o processo de absorção, é provável que, operar o solvente DES ChCl/ureia (1:2) à uma maior pressão, será observada uma maior absorção e, conseqüentemente, uma menor razão L/G, menores custos de energia, menores perdas de CH₄ e menores valores de TAC.

Apesar de não ter sido considerado o solvente mais vantajoso em termos econômicos, é importante realçar o seu aspecto “verde”, já mencionado, dentre os demais. Segundo as FISPQ's dos solventes físicos, o DEPG pode causar irritação à pele, o PC irritação séria aos olhos e o NMP, além das irritações à pele e aos olhos, causa problemas respiratórios.

4.3.2 Estudo do desempenho dos solventes para a absorção somente de H₂S (Gás 3)

As simulações para a remoção de H₂S da corrente de gás natural 3, contendo 2,0% de CO₂ e 1,7% de H₂S (SARKER, 2016) foram realizadas para os solventes químicos MEA e DEA, para o solvente físico DEPG e para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). Como já

mencionado anteriormente, com o intuito de se analisar somente a remoção de H₂S, foi selecionada uma corrente hipotética de gás natural em que a quantidade de CO₂ presente já se apresenta dentro dos valores determinados pela ANP, sendo necessária a remoção apenas do gás ácido H₂S. A especificação da ANP determina uma quantidade mínima de 10 mg/m³ de H₂S no gás doce, que equivale a uma fração molar de 0,00005 %, como já explicado anteriormente.

As especificações adotadas para a corrente de gás natural 3 são apresentadas na Tabela 40.

Tabela 40-Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 3

Parâmetros	Valor
Vazão molar (kmol/h)	1.200
Temperatura (°C)	35
Pressão (atm)	30
Composição (fração molar)	
CO ₂	0,0200
H ₂ S	0,0170
CH ₄	0,9152
C ₂ H ₆	0,0390
C ₃ H ₈	0,0088

Fonte: do Autor (2021)

Os demais parâmetros de operação serão apresentados em cada tópico específico. Os próximos tópicos são divididos por tipo de solventes, como realizado para a apresentação dos resultados do tratamento do gás natural 1. O primeiro tópico se refere aos resultados dos solventes químicos, onde são apresentados os processos completos de maneira individual das soluções aquosas de MEA e DEA. No segundo e terceiro são apresentados os resultados para os processos utilizando o solvente físico DEPG e o solvente DES ChCl/ureia (1:2), respectivamente. Assim como nas análises anteriores, o último tópico apresenta uma análise comparativa do desempenho dos solventes para o processo de absorção da corrente de gás natural 3.

4.3.2.1 Solventes químicos para o Gás 3

O processo de remoção de H₂S utilizando soluções aquosas de aminas é o mesmo apresentado anteriormente para a remoção de CO₂, explicado no item 4.3.1.1.1 e apresentado na Figura 18. As condições iniciais, as faixas de operação e as análises de sensibilidade da coluna absorvedora e da coluna de regeneração, apresentadas nas Tabelas 41 e 42 respectivamente, foram selecionadas e realizadas também como descrito no item 4.3.1.1.1.

Tabela 41-Condições iniciais e faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna de absorção nos processos utilizando solventes químicos para a corrente de gás natural 3

Parâmetros	Valor
Número de estágios	8
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	40
Pressão do sistema (atm)	30
Faixa avaliada concentração mássica MEA (%)	15 - 30
Faixa avaliada concentração mássica DEA (%)	15 - 30
Faixa avaliada temperatura de alimentação do solvente (°C)	30 - 50
Faixa avaliada pressão de operação (atm)	20 - 50

Fonte: do Autor (2021)

Tabela 42-Faixas dos parâmetros avaliados nas análises de sensibilidade da coluna de regeneração nos processos utilizando solventes químicos para a corrente de gás natural 3

Parâmetros	Valor
Número de estágios	5 - 20
Temperatura de alimentação (°C)	85 – 105
Razão de Refluxo (RR)	0,5 – 3,0

Fonte: do Autor (2021)

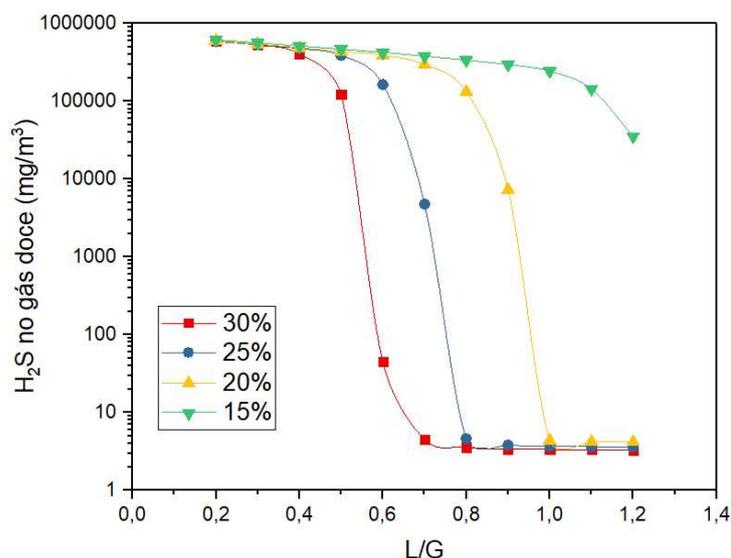
Para as composições das correntes de solvente, além dos componentes MEA e DEA e água, foi adotada uma fração mássica de 2×10^{-5} de H₂S para todos os solventes químicos, e de 0,01 de CO₂ para a solução aquosa de MEA e de 0,001 de CO₂ para a solução aquosas de DEA, visando levar em consideração os resíduos de H₂S e CO₂ que permanecem nas correntes após a recuperação dos solventes nos processos de regeneração. Novamente, esses valores foram baseados nos trabalhos de Coelho (2007) e em análises preliminares.

As demais condições iniciais e parâmetros serão apresentados nos próximos tópicos específicos de cada solvente químico, juntamente com os resultados das simulações dos processos completos.

4.3.2.1.1 MEA para o Gás 3

A análise de sensibilidade da concentração mássica de MEA e da razão L/G em função quantidade de H₂S no gás doce em mg/m³ e em escala logarítmica é apresentada na Figura 44.

Figura 44-Análise de sensibilidade da concentração mássica de MEA e razão L/G para a corrente de Gás 3



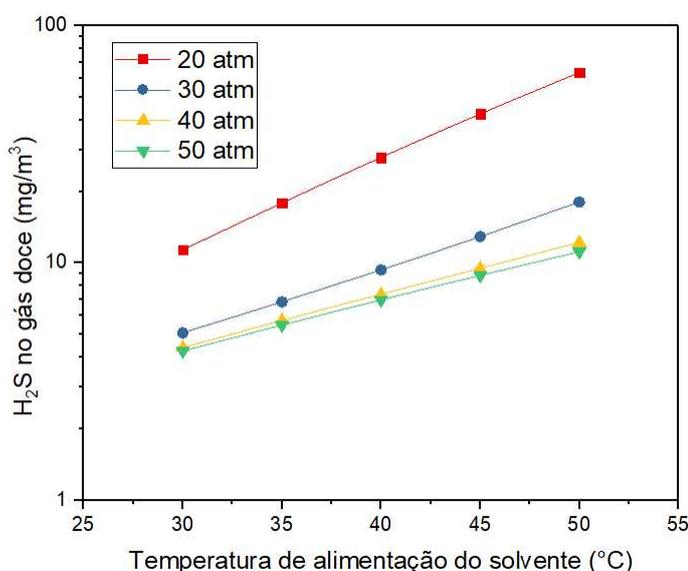
Fonte: do Autor (2021)

Observa-se que, como na remoção de CO₂, o aumento da concentração de MEA na solução aquosa favorece o processo de absorção, sendo necessária, uma menor razão L/G para se obter uma quantidade de 10 mg/m³ de H₂S na corrente de gás natural. É interessante observar que para as concentrações avaliadas, exceto para a de 15%, a partir de uma certa razão L/G, a absorção passa a ser constante, independente do aumento da razão L/G, demonstrando que a absorção máxima foi atingida para aquelas condições. Dentre as diferentes composições avaliadas, a solução aquosa com 30% de MEA foi a que requereu menor razão L/G para se atingir uma quantidade de 10 mg/m³ de H₂S no gás natural, logo optou-se por utilizar esse valor com uma razão L/G de 0,64, para as demais análises. Entretanto, vale ressaltar que, o aumento da concentração de MEA na solução, apesar de favorecer a absorção, também favorece o

processo de corrosão, sendo necessária a adição de anticorrosivos nos processos de remoção de CO_2 e H_2S com concentrações de MEA acima de 20% (KOHL; NIELSEN, 1997).

As análises de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e da pressão do processo foram novamente realizadas de forma conjunta e são apresentados em função da quantidade de H_2S na corrente de gás natural em escala logarítmica na Figura 45.

Figura 45-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA



Fonte: do Autor (2021)

Assim como para a remoção de CO_2 , o aumento da pressão de operação e a redução da temperatura de alimentação do solvente também favorecem a remoção de H_2S da corrente de gás natural. Ao se avaliar a pressão de operação do processo, é interessante observar que o efeito vai se tornando menos significativo de acordo com o seu aumento e que a partir de 40 atm, o efeito se torna insignificante. Diante disso, optou-se por utilizar a pressão de 40 atm e uma temperatura de alimentação de solvente de 40 °C. Essa temperatura foi a mesma selecionada para a remoção de somente CO_2 do gás natural 1 e, para determiná-la foi levado em consideração a necessidade do aquecimento da corrente do solvente na etapa de recuperação, como já discutido anteriormente. Nas condições selecionadas a nova razão L/G calculada foi de 0,61 e a perda de CH_4 observada foi de 0,013%, não sendo necessário o retorno deste gás para a coluna de absorção. É interessante mencionar que, nessas condições, todo o CO_2 presente na corrente de gás natural também é absorvido pelo solvente.

Para as análises de sensibilidade da coluna de regeneração, empregada para a recuperação da solução aquosa de MEA, foram utilizados os parâmetros iniciais apresentados na Tabela 43.

Tabela 43-Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando a solução aquosa de MEA

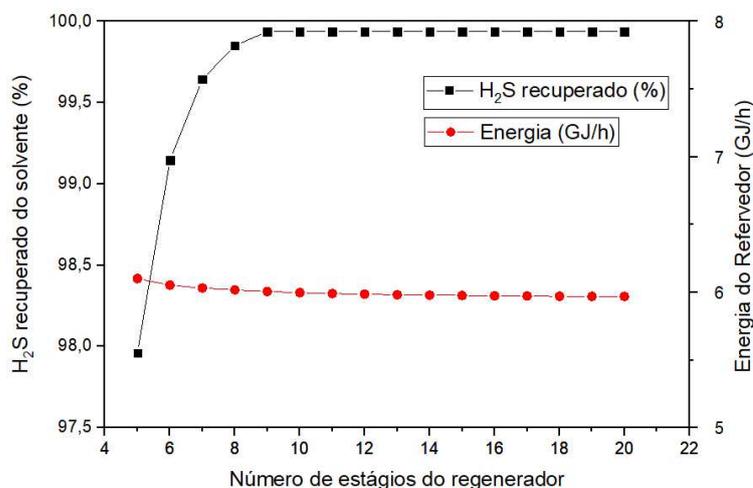
Parâmetro	Valor fixado
Número de estágios	5
Temperatura de alimentação (°C)	95
Razão de refluxo (RR)	1
Vazão de destilado (kg/h)	1.398

Fonte: do Autor (2021)

Novamente, as condições iniciais foram ajustadas com base nos valores utilizados por Coelho (2007), de forma a se obter uma melhor visualização da sensibilidade dos efeitos sobre a remoção de H₂S do solvente e do calor requerido pelo refeedor. A vazão de destilado foi calculada, por meio da função *Design Specification* do próprio simulador, para se obter uma recuperação de aproximadamente 98% de H₂S.

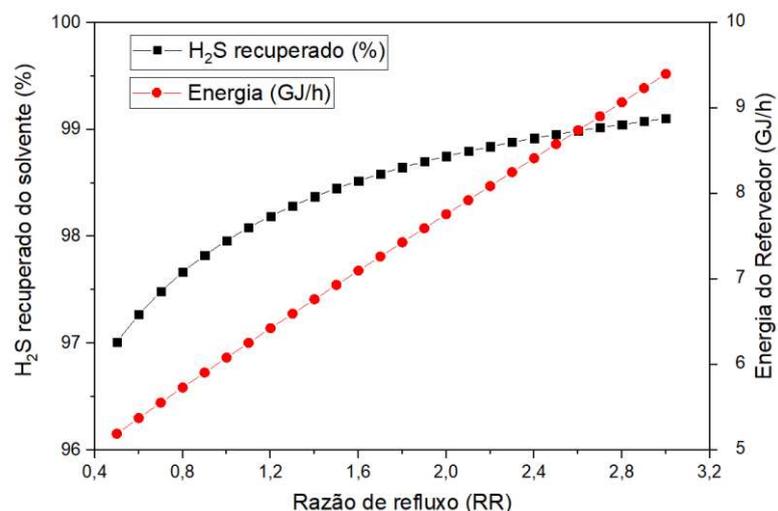
As Figuras 46, 47 e 48 apresentam as análises de sensibilidade do número de estágios da coluna, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente, todas em função da porcentagem de H₂S recuperado do solvente e da energia requerida pelo refeedor.

Figura 46-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA



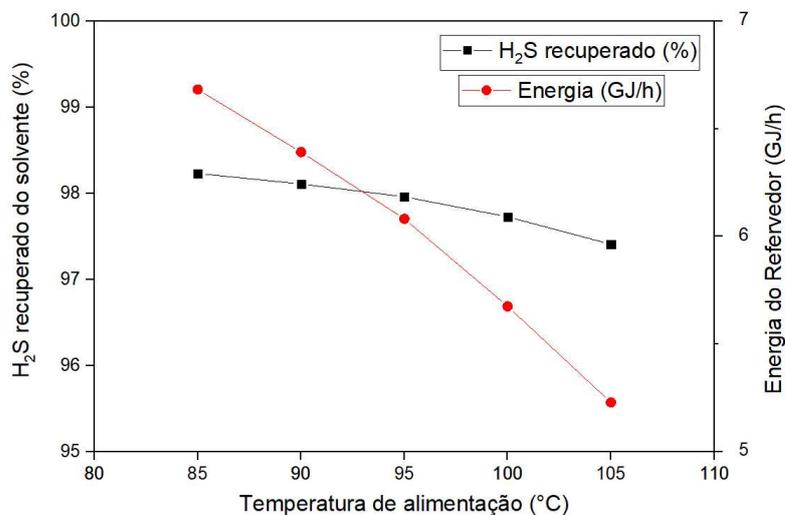
Fonte: do Autor (2021)

Figura 47-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA



Fonte: do Autor (2021)

Figura 48-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de MEA



Fonte: do Autor (2021)

Os parâmetros avaliados para a coluna de regeneração: número de estágios, razão de refluxo e temperatura de alimentação sobre a remoção de H₂S do solvente e energia requerida pelo refervedor, apresentam os mesmos efeitos que o processo de remoção somente de CO₂. O aumento do número de estágios e da razão de refluxo favorecem a remoção do H₂S do solvente, porém, este último, aumenta a energia requerida pelo refervedor, enquanto a temperatura de entrada do solvente apresenta pouca diferença na quantidade de H₂S recuperado, mas apresenta efeito sobre a energia do refervedor.

Para se obter uma remoção de aproximadamente 99% do H₂S, seria necessária uma coluna de regeneração com 6 estágios, com uma razão de refluxo de 1,4 e temperatura de alimentação de 95 °C. Entretanto, nessas condições, apesar da alta remoção de H₂S, apenas 50% do CO₂ absorvido é recuperado do solvente, visto que a remoção de H₂S ocorre de maneira mais fácil quando comparada à de CO₂ (CRAIDY, 2009). Logo, optou-se por alterar as condições da coluna de regeneração para que 80% do CO₂ também fosse removido e, para isso, foram realizadas as análises de sensibilidade em função da remoção de CO₂ e todas apresentaram o mesmo comportamento observado no item 4.3.1.1.1.1. Logo, levando em consideração as análises anteriores, e visando remover 80% de CO₂, optou-se por operar a coluna de regeneração com uma vazão de destilado de 3500 kg/h, com 15 estágios, com razão de refluxo de 2,4 e temperatura de alimentação de 95 °C.

Após a determinação dos parâmetros da coluna de regeneração, foi simulado o reuso do solvente e o processo completo fechado. As principais informações do processo são apresentadas na Tabela 44.

Tabela 44-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de MEA para o tratamento da corrente de Gás 3

Parâmetro	Valor
Razão L/G	0,61
Vazão mássica (kg/h)	17.035,43
Perda de CH ₄ (%)	0,013
<i>Make-up</i> de MEA (kg/h)	0,83
<i>Make-up</i> de Água (kg/h)	1.750,45
Recuperação CO ₂ (%)	80,00
Recuperação H ₂ S (%)	99,95
Fração molar CO ₂ no gás doce (%mol)	2,02 x 10 ⁻⁶
Fração molar H ₂ S no gás doce (%mol)	4,64 x 10 ⁻⁷
Energia requerida	
Refrervador (kW)	6.341,21
Condensador (kW)	-3.883,53
Trocador de calor (kW)	-785,02
Bomba (kW)	36,09
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	1.343.734,11
Utilidades (\$)	681.648,70
TAC	1.129.560,07

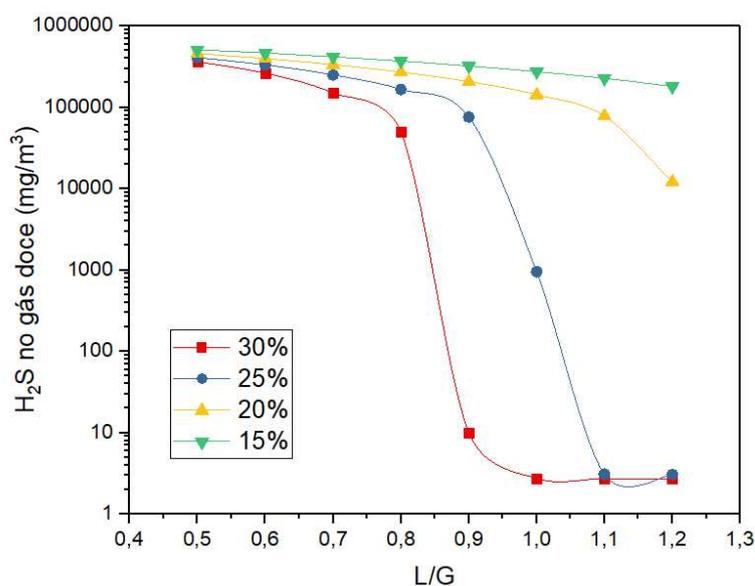
Fonte: do Autor (2021)

As discussões sobre os parâmetros serão apresentadas posteriormente, no tópico de comparação entre os solventes.

4.3.2.1.2 DEA para o Gás 3

A análise de sensibilidade da concentração mássica de DEA e da razão L/G em função quantidade de H₂S no gás doce em mg/m³ e em escala logarítmica é apresentada na Figura 49.

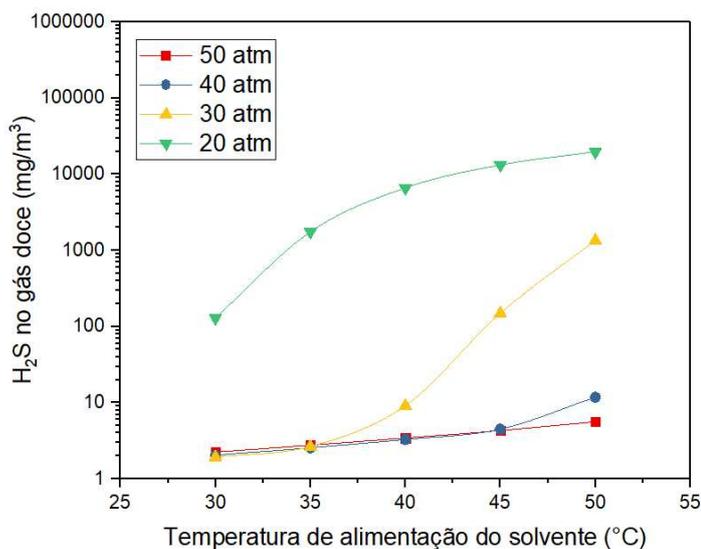
Figura 49- Análise de sensibilidade da concentração mássica de DEA e razão L/G para a corrente de Gás 3



Fonte: do Autor (2021)

Observa-se, pela Figura 49, que a concentração de DEA apresenta grande influência sobre a remoção de H₂S, sendo que a solução aquosa com concentração de 30% requer uma menor razão L/G para se obter uma quantidade de 10 mg/m³ de H₂S no gás natural tratado. Logo, optou-se por utilizar a solução aquosa com 30% de DEA com uma razão L/G de 0,9 para as demais análises de sensibilidade, que são apresentadas na Figura 50.

Figura 50-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA



Fonte: do Autor (2021)

É interessante observar que, apesar da absorção de H_2S também ser favorecida pela redução da temperatura e aumento da pressão, para a solução aquosa de DEA esses efeitos são muito mais significativos quando comparados aos da solução aquosa de MEA. Essa diferença ocorre devido à maior reatividade do solvente MEA com o H_2S e, conseqüentemente, uma maior absorção em toda a faixa avaliada de pressão e temperatura, como observado anteriormente na Figura 50. Novamente, optou-se por utilizar a temperatura de 40 °C, devido às razões já explicadas anteriormente. Nessa temperatura, a pressão deixa de apresentar efeito sobre a absorção de H_2S a partir de 40 atm e, devido a isso, optou-se por utilizar esse valor de pressão de operação para o processo. Nessas condições, a nova razão L/G passou a ser de 0,83 e a absorção de CH_4 observada foi de apenas 0,024%, não sendo necessário o retorno deste gás para a coluna de absorção.

Os parâmetros iniciais utilizados para as análises da coluna de regeneração, apresentados na Tabela 45, foram determinados na mesma maneira das análises anteriores e para uma remoção de aproximadamente 98% de H_2S da corrente de solvente.

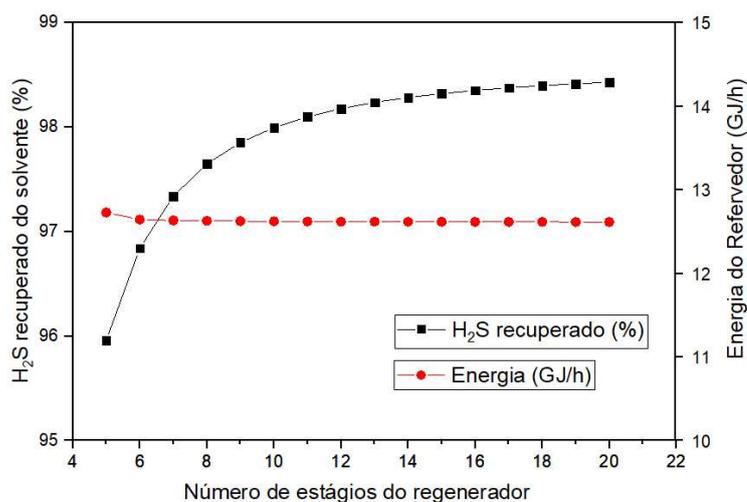
Tabela 45- Condições iniciais da coluna de regeneração para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando a solução aquosa de DEA

Parâmetro	Valor
Número de estágios	10
Temperatura de alimentação (°C)	95
Razão de refluxo (RR)	1,5
Vazão de destilado (kg/h)	2.750

Fonte: do Autor (2021)

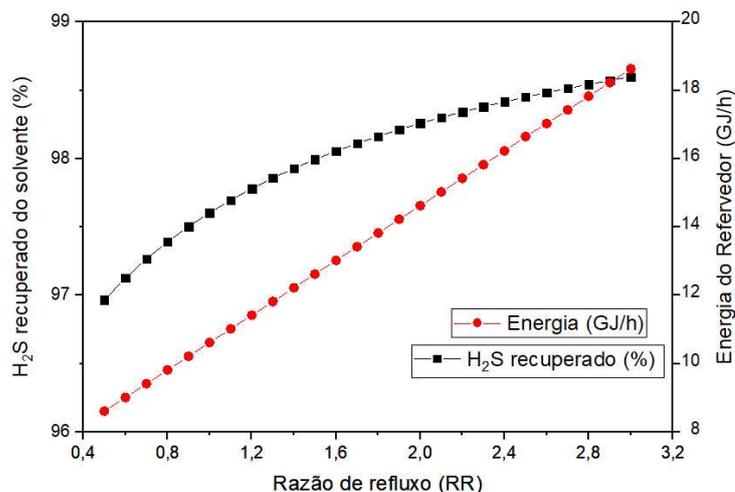
As Figuras 51, 52 e 53 apresentam as análises de sensibilidade do número de estágios da coluna, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente, todas em função da porcentagem de H₂S recuperado e da energia requerida pelo refervedor.

Figura 51-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de regeneração para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA



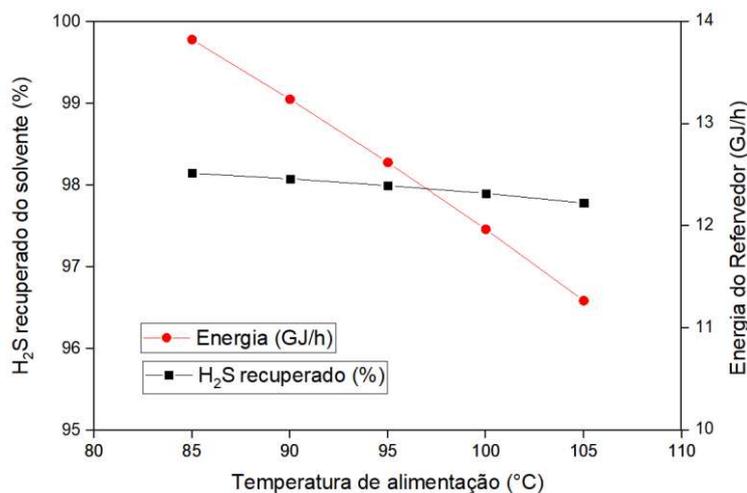
Fonte: do Autor (2021)

Figura 52-Análise de sensibilidade da razão de refluxo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA



Fonte: do Autor (2021)

Figura 53-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente no regenerador para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DEA



Fonte: do Autor (2021)

Novamente os parâmetros avaliados: número de estágios, razão de refluxo e temperatura de alimentação apresentaram os mesmos efeitos para a remoção de H₂S e CO₂. A seleção dos parâmetros de operação foi realizada de maneira semelhante às análises anteriores e, levando em consideração que o aumento do número de estágios requer menores razões de refluxo e, conseqüentemente, menor energia requerida pelo refervedor, optou-se por utilizar uma coluna de regeneração com 16 estágios, uma razão de refluxo de 2,1 e temperatura de alimentação de 95 °C. Nessas condições, a remoção de CO₂ e de H₂S foram em torno de 99,00%.

Após a determinação das condições da coluna de regeneração, o processo completo foi simulado com o reciclo do solvente. As principais informações do processo são apresentadas na Tabela 46.

Tabela 46-Resumo do processo completo de absorção com a solução aquosa de DEA para o tratamento da corrente de Gás 3

Parâmetro	Valor
Razão L/G	0,83
Vazão mássica (kg/h)	24.186,56
Perda de CH ₄ (%)	0,024
<i>Make-up</i> de DEA (kg/h)	0,0035
<i>Make-up</i> de Água (kg/h)	1.136,32
Recuperação CO ₂ (%)	99,99
Recuperação H ₂ S (%)	98,80
Fração molar CO ₂ no gás doce (%mol)	1,66 x 10 ⁻⁹
Fração molar H ₂ S no gás doce (%mol)	4,87 x10 ⁻⁷
Energia requerida	
Refervedor (kW)	4.265,59
Condensador (kW)	-2.407,74
Trocador de calor (kW)	-953,19
Bomba (kW)	47,52
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	1.331.566,05
Utilidades (\$)	466.157,73
TAC	910.013,08

Fonte: do Autor (2021)

As discussões sobre os parâmetros serão apresentadas posteriormente, no tópico de comparação entre os solventes.

4.3.2.2 Solventes físico DEPG para o Gás 3

O processo de remoção de H₂S utilizando o solvente físico DEPG difere do processo de absorção de CO₂ na etapa de recuperação do solvente. No processo de remoção somente do gás CO₂, o solvente é recuperado apenas pela redução da pressão em uma série de vasos *flashes*, enquanto que, quando presente o gás ácido H₂S em quantidades significativas, a etapa de

recuperação do solvente é realizada em uma coluna de recuperação, semelhante à utilizada para a recuperação dos solventes químicos. Logo, foram realizadas análises de sensibilidade para a coluna de absorção e para a coluna de recuperação.

As análises da coluna absorvedora foram realizadas utilizando as especificações do gás natural apresentadas anteriormente na Tabela 40. As demais condições iniciais adotadas para as simulações e as faixas avaliadas na análise de sensibilidade são apresentadas na Tabela 47.

Tabela 47-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente físico DEPG para o Gás 3

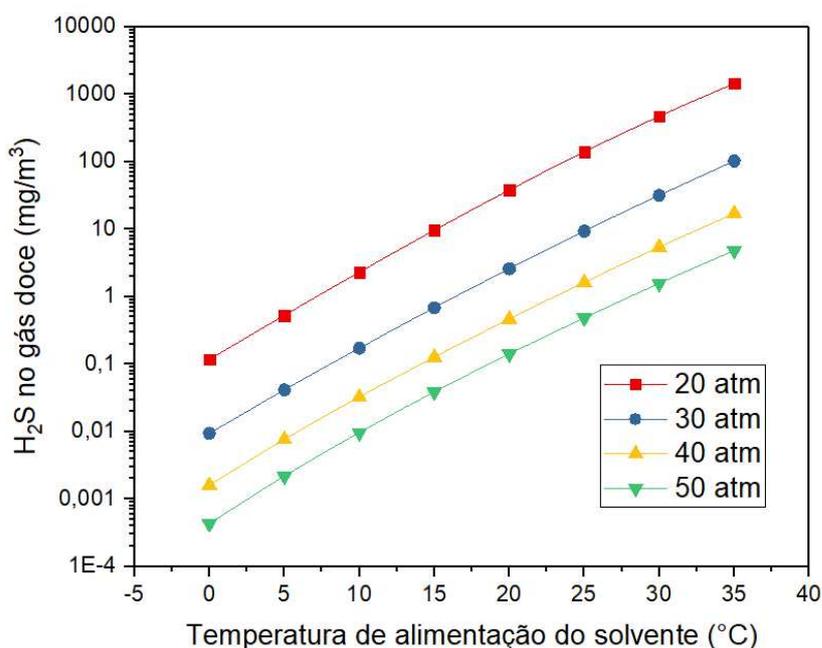
Parâmetros	Valor
Número de estágios	10
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	25
Pressão do sistema (atm)	30
Razão L/G	1,12
Fração mássica de DEPG no solvente (%)	95,00
Fração mássica de H ₂ O no solvente (%)	5,00
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Pressão de operação	20 – 50
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	0 – 35

Fonte: do Autor (2021)

Como mencionado no referencial teórico deste trabalho, em processos que envolvem a remoção de H₂S e a coluna de recuperação, é necessária a adição de uma pequena quantidade de água junto ao solvente, usualmente entre 5 e 6% em massa, para evitar temperaturas maiores que a temperatura de degradação do DEPG (175 °C) na coluna de recuperação. Neste trabalho, a partir de análises preliminares, optou-se por utilizar uma fração mássica de 5% de água. Também foi mencionado que, para se alcançar os altos requisitos de absorção do H₂S (fração molar de aproximadamente 0,00005 %) é necessária a remoção completa deste gás no solvente na etapa de recuperação. Logo, não foram considerados os resíduos de CO₂ e H₂S na vazão inicial de solvente. Os demais parâmetros foram obtidos da mesma maneira das análises anteriores utilizando o solvente DEPG.

As análises de temperatura de alimentação da corrente de solvente e da pressão de operação em função da quantidade de H₂S na corrente de gás doce são apresentadas na Figura 54 em escala logarítmica.

Figura 54-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente físico DEPG, em escala logarítmica



Fonte: do Autor (2021)

A remoção de H_2S utilizando o solvente DEPG apresenta o mesmo comportamento observado para a remoção de CO_2 , sendo que o aumento da pressão e a redução da temperatura favorecem o processo de absorção, visto que, a solubilidade de H_2S no DEPG é favorecida nessas condições. Novamente, como já discutido nas análises anteriores, optou-se por utilizar a pressão de 50 atm e temperatura de 20 °C. Nessas condições a nova razão L/G necessária para se obter uma quantidade de H_2S de 10 mg/m^3 de H_2S no gás natural tratado é de 0,74 e a perda de CH_4 observada foi de 4,51%. A recuperação do CH_4 foi realizada por meio da adição do vaso *flash* à 20 atm, do compressor e do trocador de calor, como nas análises anteriores. Com a etapa de recuperação do CH_4 , a perda deste gás passou a ser de 1,81% e a razão L/G necessária de 0,77.

Como mencionado, a etapa de recuperação nesse processo consiste em uma coluna de regeneração semelhante à utilizada pelos solventes químicos, explicada no item 4.3.1.1.1. Logo, foram realizadas as mesmas análises de sensibilidade para se determinar as condições da coluna de recuperação. As condições iniciais adotadas para as análises foram selecionadas de forma a se obter uma remoção de 100% do H_2S presente no solvente e são apresentadas na Tabela 48, juntamente com as faixas avaliadas na análise de sensibilidade.

Tabela 48-Condições iniciais e faixas avaliadas na análise de sensibilidade da coluna de recuperação para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG

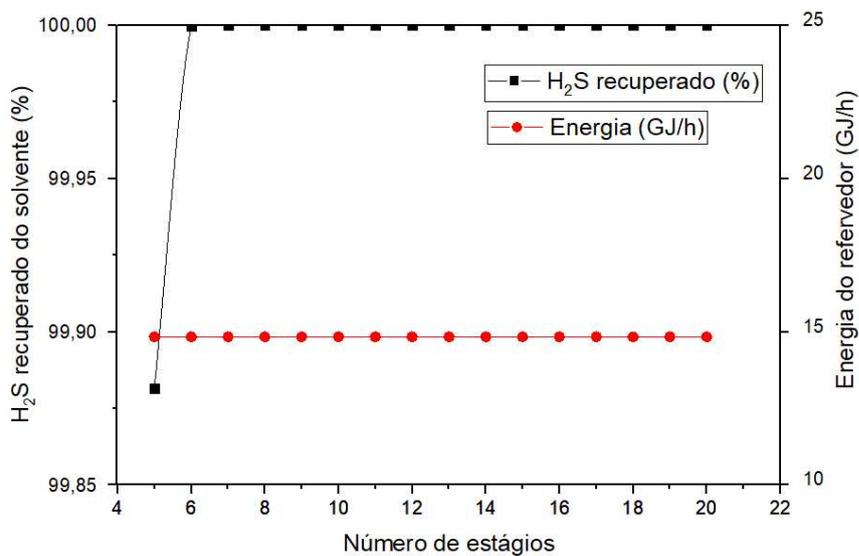
Parâmetros	Valor
Número de estágios	15
Temperatura de alimentação (°C)	150
Razão de refluxo (RR)	1
Pressão de operação (atm)	1,0
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Número de estágios coluna de recuperação	5 – 20
Razão de refluxo (RR)	0,8 – 3,0
Temperatura de alimentação da corrente (°C)	60 – 160

Fonte: do Autor (2021)

Para se atender os altos requisitos de remoção de H₂S, usualmente as colunas de recuperação de DEPG são operadas em altas temperaturas, visto que a temperatura de degradação do DEPG é de 175 °C. Logo, as temperaturas de alimentação da corrente na coluna são maiores quando comparadas aos dos solventes químicos e apresentam valores em torno de 150 °C (TURTON *et al.*, 2018; DAVE *et al.*, 2020). Novamente, a temperatura foi avaliada no trocador de calor, adicionado anteriormente à coluna de recuperação, para a correção da corrente de alimentação. A pressão de operação da coluna de recuperação para a remoção de gases ácidos do DEPG é usualmente utilizada com o valor de 1 atm, visto que, o processo ocorre em altas temperaturas e, maiores pressões, aumentam a temperatura da coluna para valores maiores que 175 °C, degradando o solvente DEPG. Assim como nas demais análises, a vazão de destilado foi calculada por meio da ferramenta *Design Specification* para se obter uma remoção de 100% do H₂S da corrente de solvente.

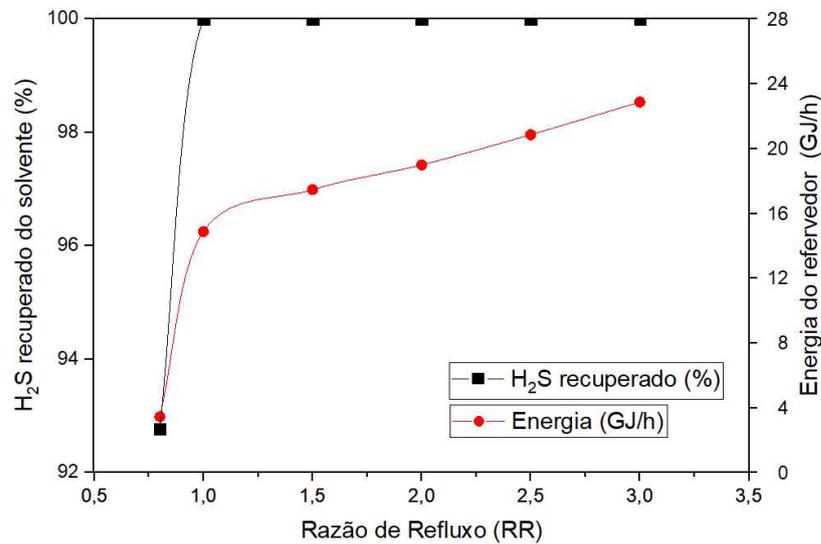
As Figuras 55, 56 e 57 apresentam as análises de sensibilidade do número de estágios da coluna, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente, todas em função da porcentagem de H₂S removido e da energia requerida pelo refeedor.

Figura 55-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG



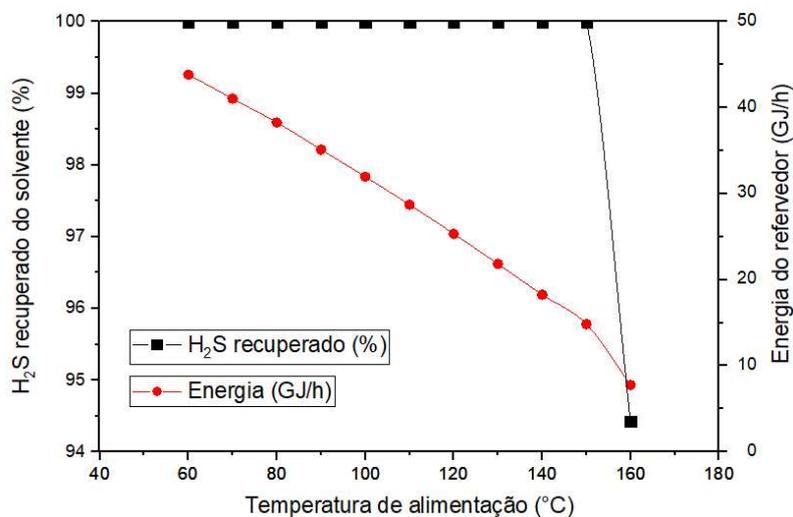
Fonte: do Autor (2021)

Figura 56-Análise de sensibilidade da razão de refluxo da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG



Fonte: do Autor (2021)

Figura 57-Análise de sensibilidade da temperatura de entrada da corrente na coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG



Fonte: do Autor (2021)

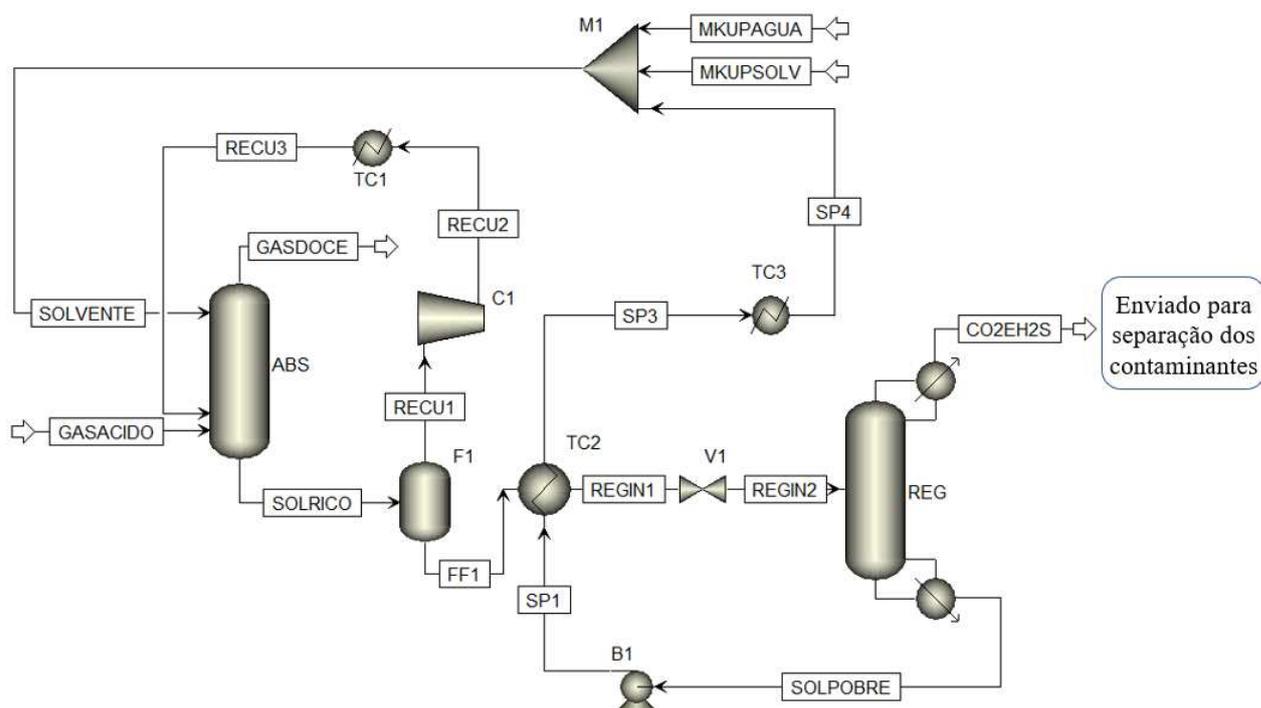
Todos os parâmetros apresentaram os mesmos comportamentos dos solventes químicos. Entretanto, como as condições iniciais foram determinadas para a recuperação de 100% do H₂S do solvente, em quase todas as faixas avaliadas essa recuperação foi observada. Para a análise do número de estágios, nas condições avaliadas, a energia requerida pelo refeedor já se encontrava constante em toda a faixa avaliada, enquanto que o aumento da razão de refluxo e da temperatura de alimentação apresentaram efeitos opostos, aumentando e diminuindo a energia, respectivamente.

Logo, realizando as mesmas considerações das análises anteriores e levando em consideração a necessidade de recuperação de 100% do H₂S e baixas energias pelo refeedor, visto que a utilidade para aquecimento neste equipamento apresenta um maior custo, optou-se por utilizar uma coluna de 10 estágios, com uma razão de refluxo de 0,9 e temperatura de alimentação de 150 °C.

Após a determinação dos parâmetros da coluna de recuperação, a corrente de topo da coluna, contendo os gases ácidos é enviada para um posterior tratamento, e a corrente de fundo, contendo o solvente tratado, é encaminhada para uma bomba para a correção da pressão. Em seguida, a corrente de solvente é direcionada para o mesmo trocador de calor utilizado para aquecer a corrente de entrada da coluna, para que, a corrente seja resfriada por meio de uma integração energética e, posteriormente, enviada para outro trocador de calor para a correção da temperatura. O solvente e a água perdidos no processo foram adicionados à corrente de solvente, por meio de uma corrente de *make-up* e, em seguida, o solvente recuperado foi

redirecionado para a coluna de absorção, fechando o processo, assim como para os solventes químicos. O processo completo utilizado para a remoção do H₂S da corrente de gás natural 3 utilizando o solvente físico DEPG é apresentado na Figura 58 e, as principais informações do processo são apresentadas na Tabela 49.

Figura 58-Esquema do processo completo de absorção pelo físico DEPG para correntes de gás natural contendo H₂S na composição



Fonte: do Autor (2021)

Tabela 49-Resumo do processo completo de absorção com o solvente DEPG para o tratamento da corrente de Gás 3

Parâmetro	Valor
Razão L/G	0,77
Vazão mássica (kg/h)	137.174,22
Perda de CH ₄ (%)	1,81
Make-up de DEPG (kg/h)	0,069
Make-up de Água (kg/h)	81,29
Recuperação H ₂ S (%)	100
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,011
Fração molar H ₂ S no gás doce	1,79 x 10 ⁻⁷
Energia requerida	
Refrervador (kW)	3.656,76

Condensador (kW)	-1.033,45
Trocador de calor 1 (TC1) (kW)	-38,72
Trocador de calor 2 (TC2) (kW)	-2.930,12
Compressor (kW)	34,41
Bomba (kW)	245,94
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	2.449.810,37
Utilidades (\$)	656.659,17
TAC	1.473.262,63

Fonte: do Autor (2021)

Nesse processo, devido à baixa temperatura de alimentação do solvente, foi observado um maior gasto de energia e utilidades para o resfriamento dessa corrente, após a coluna de recuperação. Devido a isso, para fins de comparação, avaliou-se o processo utilizando uma temperatura de 30 °C de alimentação de solvente. Nessa temperatura, devido à menor solubilidade, foi necessária uma maior razão de L/G, de 0,98. Esse aumento da razão L/G interferiu nos custos dos equipamentos e das utilidades do processo, resultando em um valor de TAC de 2.047.323,94 \$/ano, valor muito maior do que o obtido utilizando a temperatura de 20 °C. Logo, optou-se por manter os resultados obtidos com a temperatura de alimentação do solvente com 20 °C.

4.3.2.3 Solvente DES- ChCl/ureia (1:2) para o Gás 3

Para se determinar o processo a ser utilizado para a remoção de H₂S utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) foram realizadas algumas análises em relação à quantidade de H₂S residual no solvente. Foi observado que, assim como para os solventes físicos, é necessário que o solvente DES ChCl/ureia (1:2) não apresente resíduos de H₂S para que se possa ser atingida a remoção necessária de H₂S da corrente de gás natural. Esse comportamento era esperado, visto que, a absorção utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) ocorre de maneira semelhante ao dos solventes físicos. Logo, assim como no processo utilizando o solvente DEPG, a recuperação do solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi realizada em uma coluna de recuperação, semelhante dos solventes físicos.

As análises de sensibilidade foram realizadas para a coluna de absorção e para a coluna de recuperação. As especificações, condições iniciais e faixas adotadas para as análises da coluna absorvedora são apresentadas na Tabela 50.

Tabela 50-Especificações iniciais adotadas para as análises da coluna absorvedora do processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o Gás 3

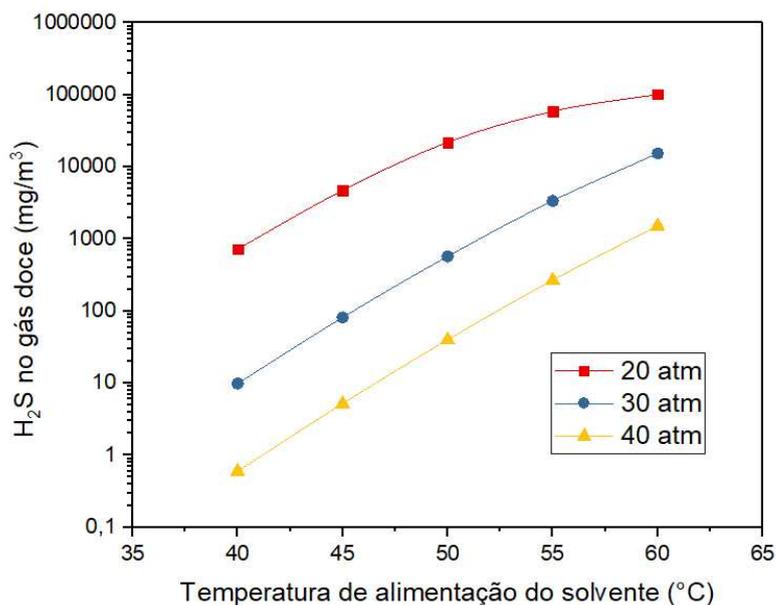
Parâmetros	Valor
Número de estágios	10
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	40
Pressão do sistema (atm)	30
Razão L/G	1,24
Fração mássica de DES (ChCl/ureia (1:2)) no solvente (%)	99,00
Fração mássica de H ₂ O no solvente (%)	1,00
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Pressão de operação	20 – 40
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	40 – 60
Número de estágios	4 – 20

Fonte: do Autor (2021)

Assim como para os solventes físicos, é necessária a presença de água na coluna de recuperação para evitar que sejam atingidas temperaturas maiores que as de degradação do solvente, no caso do solvente DES ChCl/ureia (1:2), em torno de 210 °C, como mencionado anteriormente. Logo, junto ao solvente foi considerada 1% em massa de água, sendo este valor determinado por meio de análises preliminares. Devido à necessidade de recuperação de 100% do H₂S da corrente de solvente, não foram considerados resíduos de H₂S e CO₂ nessa corrente. Para as análises envolvendo H₂S foi utilizada como temperatura mínima 40 °C, visto que, essa é a temperatura mínima dos dados experimentais utilizados para as regressões do parâmetro binário DES ChCl/ureia (1:2) e H₂S. Os demais parâmetros iniciais e faixas operacionais avaliadas foram selecionadas da mesma maneira das simulações anteriores.

As análises de temperatura de alimentação da corrente de solvente e da pressão de operação em função da quantidade de H₂S na corrente de gás doce são apresentadas na Figura 59 em escala logarítmica.

Figura 59 -Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação do solvente e pressão do processo para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2) em escala logarítmica

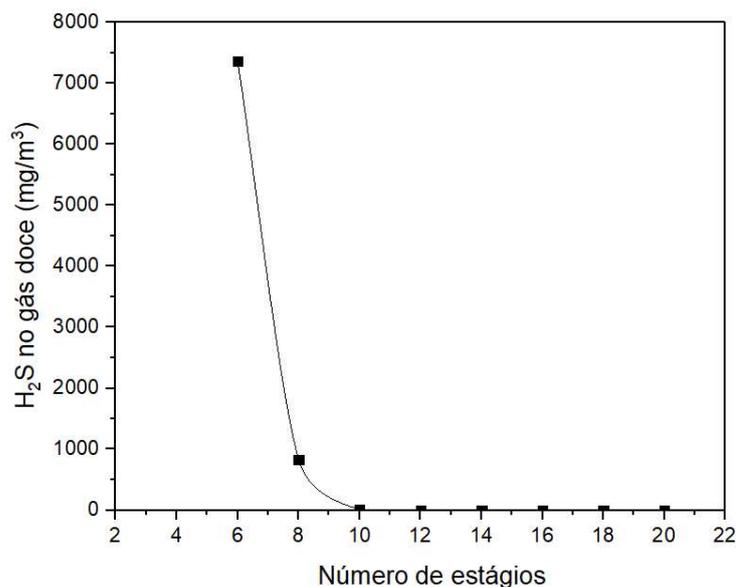


Fonte: do Autor (2021)

O efeito da pressão de operação e da temperatura de alimentação da corrente foram os mesmos observados para a remoção de CO₂, sendo que o aumento da pressão e a redução da temperatura favorecem a solubilidade do H₂S no solvente, aumentando a absorção e, conseqüentemente, removendo maiores quantidades de gás ácido do gás natural. Logo, optou-se por utilizar a temperatura de 40 °C e a pressão de operação de 40 atm, sendo estes os limites dos valores avaliados, visto às limitações já mencionadas anteriormente.

A análise do número de estágios da coluna de absorção em função da quantidade de H₂S presente no gás doce é apresentada na Figura 60.

Figura 60-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna absorvedora do processo para a corrente de Gás 3 utilizando uma solução aquosa de DES ChCl/Ureia (1:2)



Fonte: do Autor (2021)

Novamente, o aumento do número de estágios permite uma maior área de contato entre o H₂S e o solvente, favorecendo o processo de absorção. O valor selecionado para as demais análises foi de 10 estágios, visto que, a partir deste valor foi observada uma menor influência desse parâmetro.

Nas condições selecionadas de pressão, temperatura e número de estágios, a nova razão L/G necessária para se obter o gás natural com uma quantidade de 10 mg/m³ de H₂S foi de 0,94 e, com este valor, foi observada uma absorção de 12,85% do CH₄ pelo solvente. Novamente, foi necessária a adição de dois vasos *flashs* para a recuperação do CH₄ e optou-se por utilizar 17 e 10 atm, como para as simulações dos gases anteriores. Com a recuperação a nova razão L/G passou a ser de 1,06 e a perda de CH₄ foi de 5,16%.

Após a determinação das condições da coluna de absorção, foram realizadas as análises de sensibilidade da coluna de recuperação. As condições iniciais adotadas para as análises também foram selecionadas de forma a se obter uma remoção de 100% do H₂S presente no solvente e são apresentadas na Tabela 51, juntamente com as faixas avaliadas na análise de sensibilidade.

Tabela 51-Condições iniciais e faixas avaliadas na análise de sensibilidade da coluna de recuperação para o processo de tratamento da corrente de Gás 3 utilizando o solvente DEPG

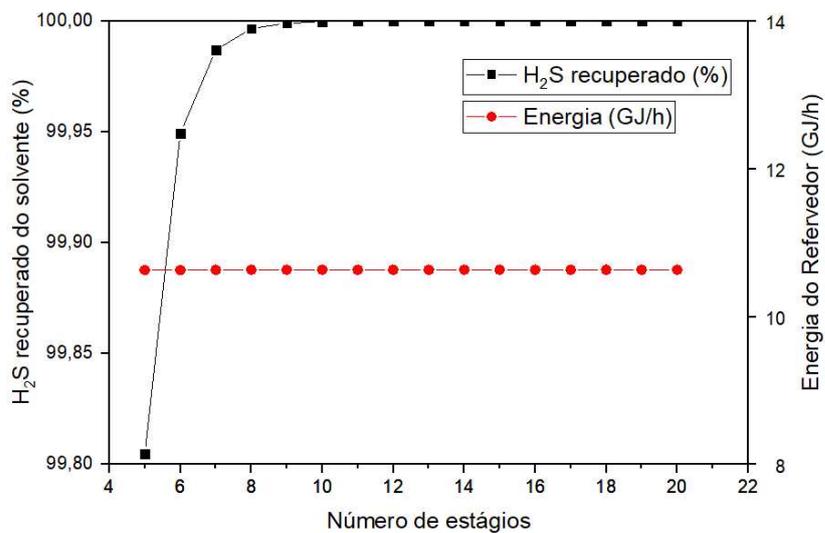
Parâmetros	Valor
Número de estágios	15
Temperatura de alimentação (°C)	150
Razão de refluxo (RR)	1
Pressão de operação (atm)	1,0
Vazão de destilado (kg/h)	1.930
Faixas avaliadas análise de sensibilidade	
Número de estágios coluna de recuperação	5 – 20
Razão de refluxo (RR)	0,4 – 3,0
Temperatura de alimentação da corrente (°C)	60 – 160

Fonte: do Autor (2021)

As condições iniciais de operação foram as mesmas selecionadas para a coluna do processo utilizando o solvente DEPG. Visto a alta temperatura de degradação e semelhança com o solvente DEPG, foi considerada uma alta temperatura e essa avaliada em uma ampla faixa. A pressão de operação também foi fixada a 1 atm, visto que, o aumento desta resulta em temperaturas acima da temperatura de degradação do solvente DES ChCl/ureia (1:2) de aproximadamente 210 °C. Assim como nas demais análises, a vazão de destilado foi calculada por meio da ferramenta *Design Specification* para se obter uma recuperação de 100% do H₂S da corrente de solvente.

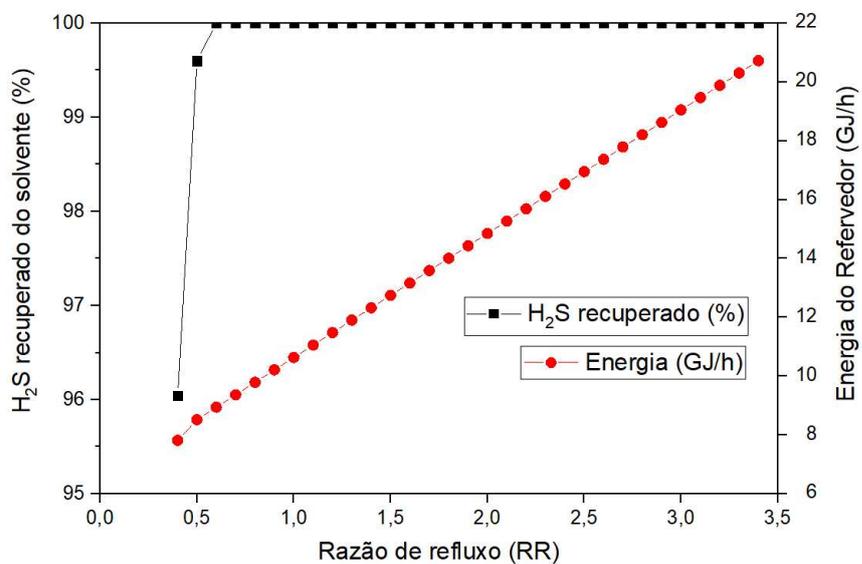
As Figuras 61, 62 e 63 apresentam as análises de sensibilidade do número de estágios da coluna, da razão de refluxo e da temperatura de alimentação da corrente, todas em função da porcentagem de H₂S recuperado e da energia requerida pelo refervedor.

Figura 61-Análise de sensibilidade do número de estágios da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2)



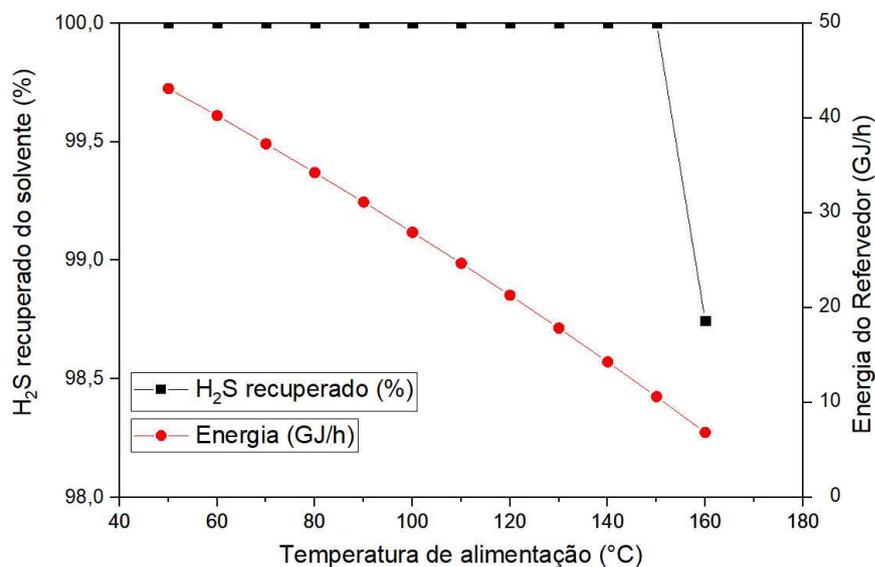
Fonte: do Autor (2021)

Figura 62-Análise de sensibilidade da razão de refluxo da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2)



Fonte: do Autor (2021)

Figura 63-Análise de sensibilidade da temperatura de alimentação da coluna de recuperação para a corrente de Gás 3 utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2)

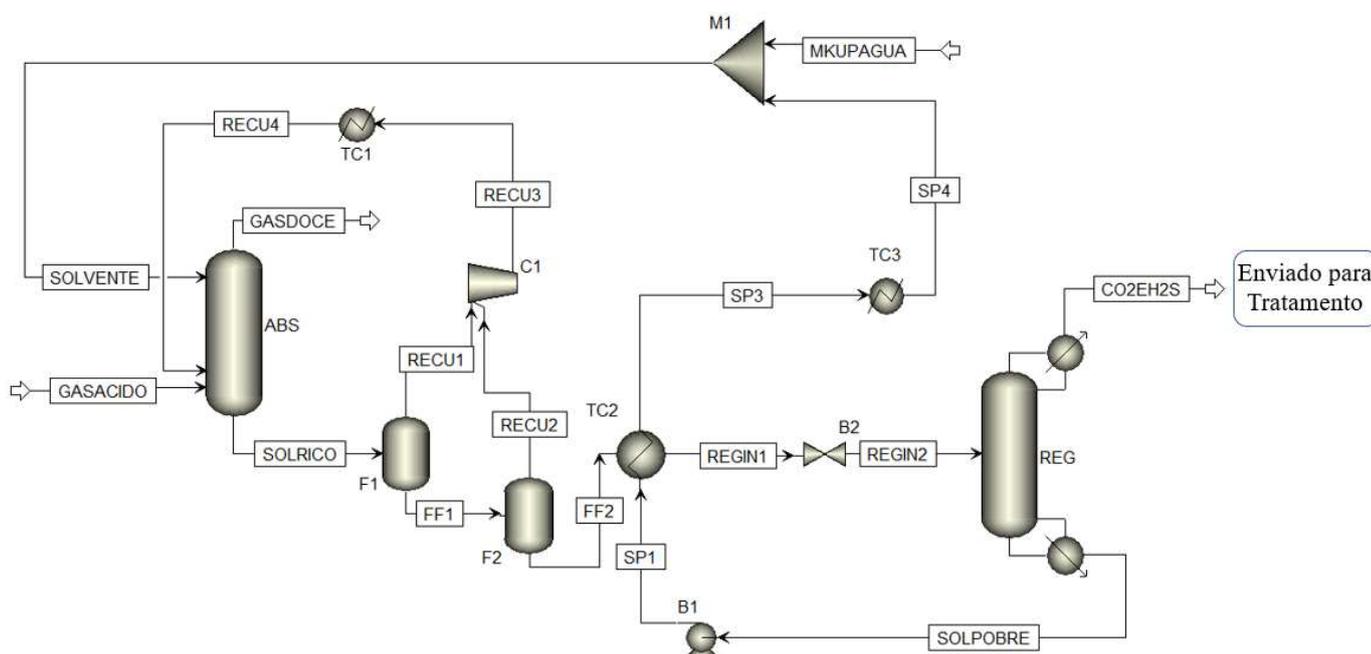


Fonte: do Autor (2021)

Os parâmetros avaliados apresentaram os mesmos comportamentos observados para a recuperação do solvente DEPG, confirmando ainda mais a semelhança entre os processos do solvente DES ChCl/ureia (1:2) e dos solventes físicos. Novamente, devido à determinação das condições iniciais para a recuperação de 100% do H₂S, esse valor foi observado em quase todas as faixas avaliadas. A partir das análises de sensibilidade, optou-se por utilizar uma coluna de recuperação com 10 estágios, com uma razão de refluxo de 1 e temperatura de alimentação da corrente de 150 °C.

Após a determinação das condições de operação da coluna de recuperação do solvente DES ChCl/ureia (1:2), o processo foi fechado com o reciclo do solvente, como apresentado pela Figura 64. O processo se assemelha ao do solvente DEPG, exceto por um vaso *flash* a mais na etapa de recuperação do CH₄ e pela ausência da corrente de *make-up* do solvente, visto que, não há perdas do solvente no processo utilizando o solvente DES ChCl/ureia (1:2), como no caso do solvente físico DEPG.

Figura 64-Esquema do processo completo de absorção do solvente DES ChCl/ureia (1:2) para sistemas que apresentam a remoção de H₂S



Fonte: do Autor (2021)

As principais informações do processo completo do solvente DES ChCl/ureia (1:2) para a remoção do H₂S da corrente de gás natural 3 são apresentadas na Tabela 52.

Tabela 52-Resumo do processo completo de absorção com o solvente DES- ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de Gás 3

Parâmetro	Valor
Razão L/G	1,06
Vazão mássica (kg/h)	105.826,56
Perda de CH ₄ (%)	5,16
Make-up de Água (kg/h)	50,69
Recuperação H ₂ S (%)	100
Fração molar CO ₂ no gás doce	0,017
Fração molar H ₂ S no gás doce	1,96 x 10 ⁻⁷
Energia requerida	
Refrervedor (kW)	2.954,26
Condensador (kW)	-1.289,21
Trocador de calor 1 (kW)	-203,92
Trocador de calor 3 (kW)	-1.576,60
Compressor (kW)	181,14

Bomba (kW)	166,64
Análise de custos	
Equipamentos (\$)	2.449.810,37
Utilidades (\$)	656.659,17
TAC	1.473.262,63

Fonte: do Autor (2021)

É interessante observar que a energia requerida pelo compressor na etapa de recuperação do CH₄ foi bem menor quando comparada às análises anteriores do Gás 1 e 2. Tal resultado é recorrente da menor quantidade de solvente necessária para a remoção do H₂S e, conseqüentemente, menos CH₄ é absorvido pelo solvente.

4.3.2.4 Comparação dos solventes para o Gás 3

A Tabela 53 apresenta os principais parâmetros obtidos para os processos completos das soluções aquosas de MEA e DEA, do solvente físico DEPG e do solvente DES ChCl/ureia (1:2), juntamente com suas respectivas análises econômicas para a remoção simultânea de H₂S da corrente de gás natural 3, com vazão de 1.200 kmol/h.

Tabela 53-Parâmetros obtidos para os processos completos para cada solvente avaliado na corrente de gás natural 3

Parâmetro	MEA	DEA	DEPG	ChCl/ureia (1:2)
Preço (\$/kg)	3,00	3,00	7,20	1,40 ^a / 5,66 ^b
Concentração mássica de solvente (%)	30	30	95	99
Razão L/G	0,61	0,83	0,77	1,06
Vazão mássica (kg/h)	17.035,43	24.186,56	137.174,22	105.826,56
Absorção de CH ₄ (%)	0,013	0,024	1,81	5,16
Make-up de solvente (kg/h)	0,83	0,004	0,069	0,000
Make-up de Água (kg/h)	1.750,45	987,23	81,29	50,69
Recuperação de H ₂ S (%)	99,95	98,80	100	100
Análise de custos				
Equipamentos (\$)	1.343.734,11	1.331.566,05	2.182.629,92	2.449.810,37
Utilidades (\$)	681.648,70	466.157,73	1.022.500,77	656.659,17
TAC	1.129.560,07	910.013,08	1.750.044,08	1.473.262,63

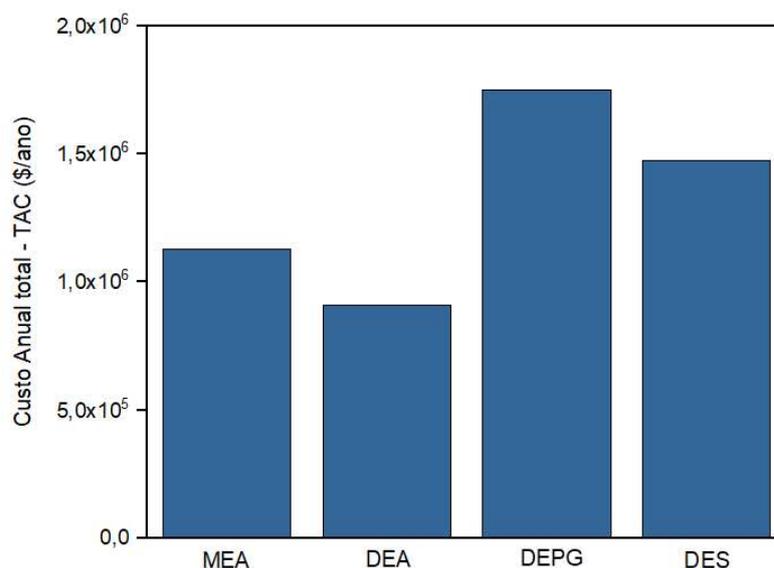
^a Valor obtido com o preço de 1,8 \$/kg para o cloreto de colina com ureia

^b Valor obtido com o preço de 9,8 \$/kg para o cloreto de colina com ureia

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 65 apresenta os custos anuais totais (TAC) de cada solvente em um gráfico de colunas, para melhor visualização destes.

Figura 65-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento da corrente de gás natural 3



Fonte: do Autor (2021)

Assim como para o gás CO₂, as aminas apresentaram maior capacidade de absorção para o H₂S, visto as menores vazões necessárias no processo. Dentre elas a solução aquosa de MEA foi a que requereu menor vazão de solvente, visto sua maior reatividade. Após as soluções aquosas de aminas, o solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresentou menor vazão mássica, seguido do solvente físico DEPG, que é adicionado com uma quantidade de 5% de água.

A menor vazão necessária para o solvente DES ChCl/ureia (1:2), em comparação ao solvente DEPG, apresentou influência nas energias requeridas pelos equipamentos e, além disso, fez com que a absorção inicial de CH₄ fosse menor, quando comparada ao tratamento dos gases 1 e 2, reduzindo os gastos com a etapa de recuperação do CH₄, principalmente pelo compressor. E, devido a isso, apresentou o menor custo com utilidades dentre todos os solventes avaliados. Entretanto, como a vazão ainda foi maior do que a das soluções de aminas e, nesse processo, o solvente DES ChCl/ureia (1:2), assim como o solvente físico DEPG, também requer a coluna de recuperação e a etapa de recuperação de CH₄, foram necessários mais gastos com equipamentos.

Avaliando o custo anual total (TAC), a ordem crescente observada foi: DEA < MEA < DES ChCl/ureia (1:2) < DEPG. Sendo o solvente DEA mais vantajoso para esse processo, seguido do solvente MEA. É importante mencionar que, o custo entre as soluções aquosas de

DEA e MEA não foram tão divergentes, quando comparado aos custos necessários para o tratamento da corrente de gás 1, devido ao fato de que nesse processo a recuperação de CO₂ ser de apenas 80% para o solvente MEA e a recuperação de H₂S ocorrer de maneira mais fácil por essa amina.

Devido à necessidade da adição de 5% de água no solvente DEPG, o solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresentou menor vazão mássica e, por isso, foi mais vantajoso para essa corrente de gás natural. Esse resultado sugere que o solvente DES ChCl/ureia (1:2) pode apresentar potencial para uso em processos que são utilizados o solvente DEPG para a remoção de H₂S, como por exemplo, em processos de remoção seletiva de H₂S, na qual o H₂S é removido primeiro em uma outra coluna de absorção, com baixa absorção de CO₂, para posteriormente ser transformado em enxofre elementar em unidades Claus. Vale ressaltar que a possível substituição do solvente DEPG pelo solvente DES em processos de remoção de H₂S é de extrema importância ambiental, visto todas as vantagens ambientais já apresentadas anteriormente.

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que, com base na análise de custo total anual, o solvente que se apresentou mais econômico para a remoção de H₂S da corrente de gás natural, tratada nesse trabalho, foi a solução aquosa de DEA, seguida da solução aquosa de MEA, que apresentou o segundo menor valor de TAC.

4.3.3 Estudo dos solventes para a absorção simultânea de CO₂ e H₂S (Gás 4)

As simulações para a análise da remoção simultânea de CO₂ e H₂S da corrente de gás natural 4, contendo 8,30% de CO₂ e 2,06% de H₂S (ZAHID, 2020), foram realizadas para os solventes químicos MEA e DEA, para o solvente físico DEPG e para o solvente DES ChCl/ureia (1:2). Assim como nos demais gases avaliados nesse trabalho, o objetivo foi tratar a corrente de gás natural de acordo com as especificações da ANP, que determina uma fração molar máxima de 0,03 de CO₂ e uma quantidade de 10 mg/m³ (aproximadamente uma fração molar de 0,00005%) de H₂S. As especificações adotadas para a corrente de gás natural 4 são apresentadas na Tabela 54.

Tabela 54-Especificações adotadas para as análises de todos os solventes utilizando a corrente de gás natural 4

Parâmetros	Valor
Vazão molar (kmol/h)	1.200
Temperatura (°C)	35
Pressão (atm)	30
Composição (fração molar)	
CO ₂	0,0830
H ₂ S	0,0206
CH ₄	0,8247
C ₂ H ₆	0,0162
C ₃ H ₈	0,0033
n-Butano	0,0039
N ₂	0,0483

Fonte: do Autor (2021)

A configuração do processo para a remoção simultânea de CO₂ e de H₂S para os solventes químicos é a mesma apresentada anteriormente na Figura 18, enquanto que para o solvente físico DEPG e o solvente DES ChCl/ureia (1:2), as configurações são as mesmas utilizadas para o processo de remoção somente de H₂S, apresentadas anteriormente nas Figuras 58 e 64, respectivamente.

As análises de sensibilidade, tanto da coluna de absorção quanto da coluna de recuperação, realizadas para todos os solventes apresentaram as mesmas tendências observadas nas análises anteriores para a absorção somente de CO₂ e para a absorção somente de H₂S. As condições selecionadas para as colunas de absorção e recuperação para os solventes são apresentadas na Tabela 55.

Tabela 55-Parâmetros selecionados para as colunas de absorção e de recuperação dos solventes para o tratamento da corrente de gás 4

Coluna de Absorção	MEA	DEA	DEPG	ChCl/ureia (1:2)
Concentração mássica (%)	30	30	95	99
Temperatura de alimentação do solvente (°C)	40	40	20	40
Pressão de operação (atm)	40	40	50	40
Número de estágios	8	8	10	12
Razão L/G para remover CO ₂ (R1)	1,00	1,43	1,19	2,46
Razão L/G para remover H ₂ S (R2)	1,92	2,29	0,78	0,88
Razão L/G após a recuperação de CH ₄ (R3)	-	-	1,32	3,70
Razão L/G adotada para o processo	1,92	2,29	1,32	3,70
Coluna de Regeneração				
Pressão de operação (atm)	1,8	1,8	1,0	1,0
Temperatura de alimentação (°C)	95	95	150	150
Número de estágios	21	15	10	12
Razão de Refluxo	2,6	2,4	0,9	1,0

Fonte: do Autor (2021)

É interessante observar que, para as soluções aquosas de amina, seriam necessários menores valores de razão L/G (R1) para se atingir uma fração molar de 0,03 de CO₂ na corrente de gás natural. Entretanto, com esses valores as quantidades de H₂S no gás natural ainda não se apresentavam dentro das especificações da ANP, sendo necessários maiores valores de razão L/G (R2) para se atingir a especificação de 10 mg/m³ de H₂S. Logo, como o intuito dessa etapa é a remoção simultânea de CO₂ e de H₂S, foram adotadas as razões L/G (R2) para as demais análises, visto que, com essa razão as quantidades de ambos os gases no gás natural tratado se encontram dentro das especificações.

Para o solvente físico DEPG e para o solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi observado o contrário. Para estes solventes, a remoção do H₂S ocorre primeiro do que a de CO₂, sendo necessária uma menor razão L/G (R2) para se obter a especificação de 10 mg/m³ de H₂S no gás natural. Logo, para se atingir a fração molar de 0,03 de CO₂ foi necessário aumentar a razão L/G (R1), sendo este o valor utilizado para as demais análises. Esse comportamento é decorrente da maior solubilidade de H₂S com os solventes DEPG e DES ChCl/ureia (1:2) em relação ao CO₂ e, conseqüentemente, maior absorção do gás H₂S. Os valores de razão L/G, apresentados pela sigla R3, foram obtidos após a etapa de recuperação do CH₄.

Após as análises de sensibilidade foram realizadas as simulações completas com o reciclo do solvente. As principais informações dos processos, juntamente às energias requeridas pelos equipamentos e às análises de custos são apresentadas na Tabela 56.

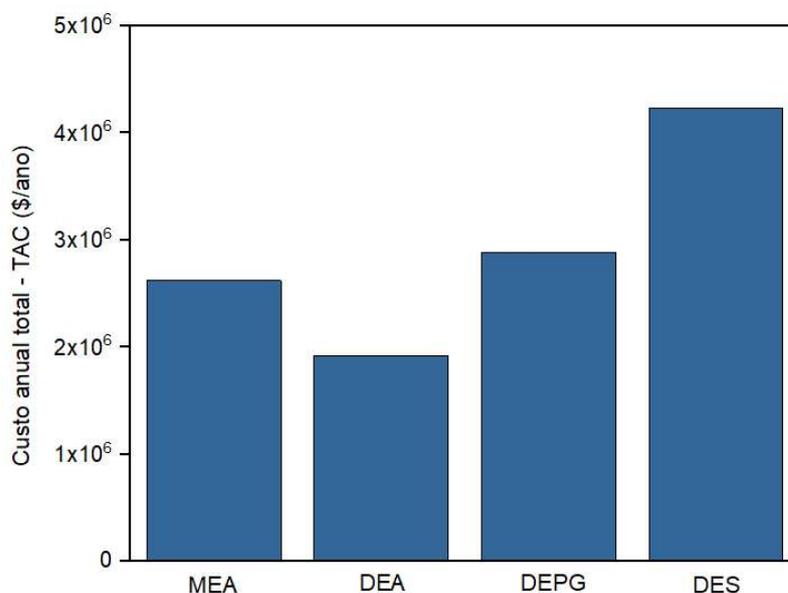
Tabela 56-Resumo dos processos completos de absorção dos solventes para o tratamento da corrente de Gás 4

Coluna de Absorção	MEA	DEA	DEPG	ChCl/ureia (1:2)
Concentração mássica (%)	30	30	95	99
Razão L/G	1,92	2,29	1,32	3,70
Vazão mássica (kg/h)	52.947,96	66.105,14	235.581,80	369.976,32
Absorção de CH ₄ (%)	0,041	0,061	1,81	13,46
Make-up de solvente (kg/h)	0,3193	0,0027	0,069	0,00
Make-up de água (kg/h)	3.669,02	1.467,69	81,29	119,09
Recuperação de CO ₂ (%)	83,60	99,80	100	100
Recuperação de H ₂ S (%)	100,00	97,90	100	100
Energia requerida				
Bombas e compressores (kW)	90,35	108,83	518,28	1.197,94
Trocadores de calor (kW)	-3.613,60	-3.218,84	-4.997,24	-6.610,86
Condensador (kW)	-9.692,80	-5.790,86	-1.920,983	-4.125,85
Refrigerador (kW)	16.087,05	10.208,29	6.368,76	9.877,44
Análise de custos				
Equipamentos (\$)	2.618.260,67	2.425.884,13	3.194.723,12	6.093.232,48
Utilidades (\$)	1.748.919,54	1.113.992,77	1.820.370,27	2.195.582,19
TAC	2.621.673,09	1.922.620,81	2.885.277,97	4.226.659,69

Fonte: do Autor (2021)

A Figura 66 apresenta os custos anuais totais (TAC) de cada solvente em um gráfico de colunas, para melhor visualização destes.

Figura 66-Custos anuais totais dos solventes utilizados para o tratamento da corrente de gás natural 4



Fonte: do Autor (2021)

Novamente, a solução aquosa de MEA requereu uma menor vazão mássica de solvente dentre os demais, mas, ao mesmo tempo, foi a que teve o maior gasto de energia no refeedor. Para a solução aquosa de DEA foi necessária uma vazão um pouco maior do que a da solução aquosa de MEA, mas requereu uma menor energia do refeedor e, por isso, apresentou o menor TAC dentre todos os solventes, seguida da MEA. As altas vazões de DEPG e do DES ChCl/ureia (1:2) proporcionaram maiores gastos com equipamentos, influenciaram nos gastos com utilidades e no aumento da energia do refeedor, principalmente para o solvente DES.

A alta vazão do solvente DES ChCl/ureia (1:2), necessária para a remoção do CO₂, novamente fez com que fosse absorvido, junto ao solvente, uma grande quantidade de CH₄, sendo necessário um maior gasto com equipamentos e energia, principalmente pelo compressor.

Como discutido anteriormente, do ponto de vista ambiental o solvente DES ChCl/ureia (1:2) é considerado o mais vantajoso, visto que não apresenta perdas, não é tóxico, não é inflamável, é biodegradável, não apresenta riscos aos trabalhadores e não contribui para a poluição do meio ambiente. Além disso, novamente é importante realçar, que as condições de análise e operação do solvente DES ChCl/ureia (1:2) foram limitadas aos poucos dados experimentais disponíveis na literatura, como por exemplo a pressão de operação.

Logo, diante do apresentado conclui-se que, avaliando em termos econômicos, a solução aquosa de DEA novamente foi a mais vantajosa para ser utilizada para a remoção simultânea

de CO₂ e H₂S na corrente de gás natural deste trabalho, seguida pela solução aquosa de MEA, que apresentou o segundo maior TAC.

4.3.4 Conclusões quanto às avaliações dos solventes

A partir das análises de sensibilidade para cada solvente em cada corrente de gás natural, foi possível observar os comportamentos dos solventes sob diferentes condições de operação, enquanto que, as análises econômicas de TAC permitiram selecionar o solvente que se apresenta mais vantajoso, em termos econômicos, para aquele processo específico.

Para a remoção somente de CO₂ da corrente de gás natural 1, somente de H₂S da corrente de gás natural 3 e simultânea de CO₂ e H₂S da corrente de gás natural 4, a solução aquosa de DEA, apesar de não apresentar as menores vazões mássicas, apresentou o menor valor de TAC, quando comparado aos demais solventes avaliados e, por isso, foi considerado o mais vantajoso em termos econômicos, para esses processos específicos. Para a remoção de altas concentrações de CO₂ da corrente de gás natural 4, o solvente que se apresentou mais viável economicamente foi o PC.

Também é interessante mencionar que, ao avaliar os resultados obtidos utilizando o solvente físico DEPG e o solvente DES ChCl/ureia (1:2) para o tratamento da corrente de gás natural 1, contendo 9,2% molar de CO₂, e da corrente de gás natural 2, contendo 25,0% de CO₂, é possível concluir que o aumento da concentração molar de CO₂ na corrente de gás natural faz com que seja necessária uma maior razão L/G e, conseqüentemente, maiores valores de TAC, para ambos os solventes.

Apesar do solvente DES ChCl/ureia (1:2) não apresentar o menor valor de TAC nos processos analisados, foi o mais vantajoso do ponto de vista ambiental visto que não apresenta perdas de solvente durante o processo. Além disso, o DES ChCl/ureia (1:2) apresentou um valor de TAC próximo ao da solução aquosa de MEA no tratamento da corrente de gás natural 1 e foi mais vantajoso, em termos econômicos, que o DEPG para o processo de remoção somente de H₂S, se apresentando como uma possível opção para substituir esses solventes em processos semelhantes aos analisados nesse trabalho.

De uma forma geral foi observado que as soluções de aminas apresentam alta capacidade de remoção de CO₂ e H₂S, mas ao mesmo tempo requerem altas energias devido à necessidade da coluna de regeneração para a recuperação dos solventes em todos os processos. Além disso, apresentam baixas perdas de CH₄ e dos demais hidrocarbonetos e apresentam perdas de solvente durante o processo.

O uso de solventes físicos e do DES ChCl/ureia (1:2) requer maiores vazões e, conseqüentemente, apresentam maiores custos com equipamentos e utilidades. Entretanto, apresentam uma fácil recuperação dos solventes, podendo ser realizada por uma série de vasos *flashes* para processos em que apenas o CO₂ se encontra presente, não apresentando gastos com colunas de recuperação, condensador e refeedor. Entretanto, devido à necessidade da recuperação completa do H₂S, em processos que envolvem a remoção de H₂S é necessária a adição de uma coluna de recuperação, aumentando os custos, principalmente com a energia requerida pelo refeedor. Nesses solventes, principalmente no DES ChCl/ureia (1:2), são observadas altas absorções de CH₄ e dos demais hidrocarbonetos, sendo necessária a recuperação do CH₄ por meio de vasos *flashes*, um compressor e um trocador de calor, que resultam maiores custos com equipamentos, energia e maior razão L/G necessária.

A ausência de dados experimentais em amplas faixas para o solvente DES ChCl/ureia (1:2), limitou as análises dos parâmetros para este solvente, principalmente em relação à pressão que, como observado, apresenta grande influência sobre o processo. Logo, espera-se que em maiores pressões a absorção seja favorecida, sendo necessárias menores razões L/G e, conseqüentemente, menores perdas de CH₄ e menores custos com equipamentos e utilidades.

De uma maneira geral, as análises e os resultados encontrados para os processos utilizando os diferentes solventes para o tratamento das diferentes correntes de gás natural apresentaram resultados satisfatórios e consistentes com as informações da literatura. Foi muito importante, como resultado, o fato de ter sido demonstrado nessa dissertação, vários cenários e suas características operacionais e econômicas.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por meio da revisão bibliográfica dos solventes eutéticos profundos (DES), foi observado que estes apresentam muitas vantagens do ponto de vista ambiental e, diante da necessidade do desenvolvimento de processos mais seguros e verdes, os estudos para o uso destes solventes em diferentes processos se encontram em ascensão, como é o caso do processo de tratamento de gás natural. Apesar do aumento dos estudos nos últimos anos, esses ainda são escassos e poucos abordam a viabilidade destes solventes para uso industrial. Além disso, a grande parte dos trabalhos presentes na literatura se concentram em processos para a remoção somente de CO₂ e raros abordam o H₂S, sendo estes poucos estudos apresentados no capítulo de referencial teórico. Entretanto, também foi observado que esses estudos são limitados aos dados experimentais disponíveis na literatura, que também são escassos e, por isso, o solvente DES estudado nesse trabalho foi o cloreto de colina com ureia na razão 1:2 (ChCl/ureia (1:2)).

Devido à ausência dos solventes DES's no banco de dados do *Aspen Plus*, foi necessária a inserção do DES cloreto de colina com ureia (1:2) no simulador. A inserção foi realizada utilizando a abordagem de pseudocomponente e por meio da adição das principais propriedades dependentes e independentes da temperatura do solvente. As validações realizadas para as propriedades demonstraram bons ajustes aos dados experimentais encontrados na literatura, confirmando, então, a eficiente inserção e modelagem do solvente DES ChCl/ureia (1:2) no simulador.

As validações dos modelos termodinâmicos selecionados para o solvente DES ChCl/ureia (1:2) e para os solventes físicos, também demonstraram bons ajustes aos dados experimentais de equilíbrio líquido vapor dos pares binários solvente-gás encontrados na literatura.

Nas análises dos solventes, foi observado que, de uma maneira geral, todos os solventes avaliados nesse trabalho apresentam potencial para serem utilizados para o tratamento de correntes de gás natural. Entretanto, os valores de TAC variaram entre eles, permitindo observar qual solvente se apresenta mais vantajoso em termos econômicos para cada tipo de corrente.

Para a primeira corrente de gás natural avaliada, contendo 9,2% molar de CO₂, os solventes DEPG, DES ChCl/ureia (1:2) e as soluções aquosas de MEA e DEA foram avaliados quanto à remoção somente de CO₂. A ordem crescente do valor de TAC observada foi: DEA < DEPG < MEA < DES ChCl/ureia (1:2), sendo então considerada a solução aquosa de DEA mais vantajosa para esse processo. Também foi observado que o valor de TAC da solução aquosa de MEA foi próximo ao do solvente DES ChCl/ureia (1:2), sendo este último, então,

considerado uma opção de solvente sustentável para substituição da solução aquosa de MEA em processos com composições e condições semelhantes à utilizada nessa corrente.

O solvente DES ChCl/ureia (1:2) e os solventes físicos DEPG, PC e NMP foram avaliados no processo de remoção de altas concentrações de CO₂ da corrente de gás natural 2 contendo 25,0% molar de CO₂. A ordem crescente de valores de TAC observada foi: PC < DEPG < NMP < DES (ChCl/ureia (1:2)), sendo considerado, então, o solvente PC mais vantajoso para essa corrente de gás natural. Os altos custos observados para o solvente DES foram atribuídos, além da alta vazão, à etapa de recuperação de CH₄, visto à alta absorção deste pelo solvente.

Para a análise somente de H₂S, foi considerada uma corrente de gás natural 3 contendo 2,00% molar de CO₂ e 1,70% molar de H₂S. Nesses valores, a concentração de CO₂ já se encontra dentro das especificações da ANP, sendo necessário então, a remoção somente de H₂S. A ordem crescente de valores de TAC observada foi: DEA < MEA < DES ChCl/ureia (1:2) < DEPG, sendo, então, a solução aquosa de DEA vantajosa para essa corrente de gás natural. Também foi observado que o valor de TAC do solvente DES ChCl/ureia (1:2) foi menor do que o valor do DEPG. Esse resultado sugere que o solvente DES ChCl/ureia (1:2) pode apresentar potencial para uso em processos que são utilizados o DEPG para a remoção de H₂S, como por exemplo, em processos de remoção seletiva de H₂S.

Para a análise da remoção simultânea de CO₂ e H₂S na corrente de gás natural 4, contendo 8,3% molar de CO₂ e 2,06% de H₂S, foram avaliados os solventes DEPG, DES ChCl/ureia (1:2) e as soluções aquosas de aminas MEA e DEA. A ordem crescente de TAC observada foi: DEA < MEA < DEPG < DES ChCl/ureia (1:2) e, por isso, a solução aquosa de DEA considerada mais vantajosa para o tratamento dessa corrente de gás natural.

De uma maneira geral, foi observado que o solvente DES ChCl/ureia (1:2) apresenta capacidade de remoção dos gases CO₂ e H₂S. Entretanto, apresenta também uma alta absorção de CH₄, sendo necessária a recuperação deste por meio da adição de um vaso *flash*, um compressor e um trocador de calor, resultando em uma maior razão L/G e maiores gastos de equipamentos e energia, aumentando o valor de TAC. Entretanto, foi observado que este solvente apresenta um valor de TAC próximo ao das soluções aquosas de MEA, em processos de remoção de correntes com aproximadamente 9,0% de CO₂ e com alta recuperação de CO₂ pela solução de amina. Além disso, também foi observado que o DES ChCl/ureia (1:2) apresenta potencial para a remoção de H₂S, podendo ser utilizado em processos de remoção seletiva de H₂S.

Por fim, as análises e os resultados encontrados para os processos de tratamento das correntes de gás natural foram considerados consistentes com as informações da literatura. Entretanto, apesar do êxito da inserção e simulações dos solventes DES ChCl/ureia (1:2), a ausência de dados experimentais em amplas faixas para os solventes DESs, limitou as análises dos parâmetros para este solvente, principalmente em relação à pressão que, como mencionado anteriormente, apresenta grande influência sobre o processo e, conseqüentemente, sobre o TAC.

Diante disso, sugerem-se para trabalhos futuros que sejam realizados estudos experimentais de propriedades e de solubilidade de gases, principalmente o H₂S, para uma maior gama de solventes DES's e em amplas faixas de pressão e temperatura. Além de permitir avaliar o solvente DES em uma maior faixa operacional, um maior número de dados experimentais possibilitaria avaliar o processo utilizando o solvente DES em uma condição de não equilíbrio, conhecida pelo simulador Aspen Plus como *rate-based*, que requer uma grande variedade de dados experimentais para apresentar dados confiáveis e seguros. Também, se sugere, como trabalhos futuros, que sejam realizadas as otimizações dos processos em função dos valores de TAC e os tratamentos das correntes contendo os gases ácidos deste trabalho.

Com base no estudo realizado, foi apresentado em formato de vídeo-poster o trabalho titulado como “Simulação e otimização de um processo de absorção para captação de altas concentrações de CO₂ do gás natural” no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ que ocorreu em outubro de 2021. Além desse, também foi submetido um resumo titulado como “Are Deep Eutectic Solvents Feasible for Simultaneous Capture of CO₂ and H₂S from Natural Gas?” ao 12th International Conference on Distillation and Absorption – DA 2022, que ocorrerá em setembro de 2022 em Toulouse na França.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS

- ABBAS, Q.; BINDER, L. Synthesis and Characterization of Choline Chloride Based Binary Mixtures. **ECS Transactions**, v. 33, n. 7, p. 49–59, 2019.
- ABBOTT, A. P.; CAPPER, G.; DAVIES, D. L.; RASHEED, R. K.; TAMBYTAJAH, V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures. *Chem. Commun.* 2003, 70–71.
- ABD, A. A.; NAJI, S. Z. Comparison study of activators performance for MDEA solution of acid gases capturing from natural gas: Simulation-based on a real plant. **Environmental Technology and Innovation**, v. 17, p. 100562, 2020.
- AGBONGHAE, E. O.; HUGHES, K. J.; INGHAM, D. B.; MA, L.; POURKASHANIAN, M. Optimal process design of commercial-scale amine-based CO₂ capture plants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 38, p. 14815–14829, 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **RESOLUÇÃO-ANP, ANP 16/2008**, 2021.
- AGHAIE, M.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: Current status and future prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, p. 502–525, 2018.
- ALDAWSARI, J. N.; ADEYEMI, I. A.; BESSADOK-JEMAI, A.; ALI, E.; ALNASHEF, I. M.; HADJ-KALI, M. K. Polyethylene glycol-based deep eutectic solvents as a novel agent for natural gas sweetening. **PLoS ONE**, v. 15, p. 1–22, 2020.
- ALIFF RADZUAN, M. R.; SYARINA, N. A.; WAN ROSDI, W. M.; HUSSIN, A. H.; ADNAN, M. F. Sustainable Optimization of Natural Gas Sweetening Using A Process Simulation Approach and Sustainability Evaluator. **Materials Today: Proceedings**, v. 19, p. 1628–1637, 2019.
- ALKHATIB, I. I. I.; BAHAMON, D.; LLOVELL, F.; ABU-ZAHRA, M. R. M.; VEGA, L. F. Perspectives and guidelines on thermodynamic modelling of deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 298, p. 112183, 2020.
- AL-MALAH, K. I. **Aspen Plus: Chemical Engineering Applications**. 1 ed. Ruwais: Wiley, 2016.
- ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green chemistry: theory and practice**. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ASHKANANI, H. E.; WANG, R.; SHI, W.; SIEFERT, N. S.; THOMPSON, R. L.; SMITH, K.; STECKEL, J. A.; GAMWO, I. K.; HOPKINSON, D.; RESNIK, K.; MORSI, B. I. Levelized Cost of CO₂ Captured Using Five Physical Solvents in Pre-combustion Applications. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 101, p. 103135, 2020.
- ASIF, M.; SULEMAN, M.; HAQ, I.; JAMAL, S. A. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption and hybrid system: current status and challenges. *Greenhouse gases science and technology*, p. 1-34, 2018.
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Plus User Models Version Number: V10**, 2017.
- ATKINS, P.; PAULA, J. *Físico-química* 1. 9. Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

- BARBOSA, L. C.; ARAÚJO, O. de Q.F.; DE MEDEIROS, J. L.. Carbon capture and adjustment of water and hydrocarbon dew-points via absorption with ionic liquid [Bmim][NTf₂] in offshore processing of CO₂-rich natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 66, n. November 2018, p. 26–41, 2019.
- BARBOSA, L. C.; NASCIMENTO, M. V. da C.; ARAÚJO, O. de Q. F.; DE MEDEIROS, J. L. A cleaner and more sustainable decarbonation process via ionic-liquid absorption for natural gas with high carbon dioxide content. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, 2020.
- BARRY, P. H.; LAWSON, M.; MEURER, W. P.; WARR, O.; MABRY, J. C.; BYRNE, D. J.; BALLENTINE, C. J. Noble gases solubility models of hydrocarbon charge mechanism in the Sleipner Vest gas field. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 194, p. 291–309, 2016.
- BAZ, J.; HELD, C.; PLEISS, J.; HANSEN, N. Thermophysical properties of glyceline–water mixtures investigated by molecular modelling. **Phys. Chem**, v. 21, p. 6467-6476, 2019.
- BAZHENOV, S. D.; BILDYUKEVICH, A. V.; VOLKOV, A. V. Gas-liquid hollow fiber membrane contactors for different applications. **Fibers**, v. 6, n. 4, 2018.
- BERGEL, M.; TIERNO, I. Sweetening technologies - A look at the whole picture. **International Gas Union World Gas Conference Papers**, v. 3, p. 2215–2231, 2009.
- BERGIN, M. H.; GHOROI, C.; DIXIT, D.; SCHAUER, J. J.; SHINDELL, D. T. Large Reductions in Solar Energy Production Due to Dust and Particulate Air Pollution. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 4, n. 8, p. 339–344, 2017.
- BERNARDES, J. A. F. **Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2018. 216 p.
- BHATTACHARYYA, D.; JONES, D. D.; TURTON, R.; ZITNEY, S. E. Modeling and optimization of a modified claus process as part of an integrated gasification combined cycle (IGCC) plant with CO₂ capture. **11AIChE - 2011 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings**, p. 1674–1690, 2011.
- BONTINCK, A.; MAES, T.; JOOS, G. Asthma and air pollution: recent insights in pathogenesis and clinical implications. **Current opinion in pulmonary medicine**, v. 26, n. 1, p. 10–19, 2020.
- BORHANI, N. T.; WANG, M. Role of solvents in CO₂ capture processes: The review of selection and design methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109-299, 2019.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à engenharia Ambiental*: 2. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- BRUSCHI, L. T. **Dissertação de Mestrado em andamento – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2021.
- BUCKLIN, W. Comparison of Fluor Solvent and Selexol Processes. v. 4, n. 3, p. 137–142, 1984.
- CAO, X.; BIAN, J. Supersonic separation technology for natural gas processing: A review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 136, p. 138–151, 2019.
- CASTILLA, A. G.; BITTNER, J. P.; MÜLLER, S.; JAKOBTORWEIHEN, S.; SMIRNOVA, I. Thermodynamic and Transport Properties Modeling of Deep Eutectic Solvents: A Review on

gE-Models, Equations of State, and Molecular Dynamics. **Journal of Chemical & Engineering data**, v. 65, p. 943-967, 2020.

CERVEIRA, G. S. **Remoção de CO₂ do biogás por permeação em membranas**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016. 154 p. Dissertação de Mestrado.

CHAKMA, A.; MEISEN, A. Improved Kent-Eisenberg model for predicting CO₂ solubilities in aqueous diethanolamine (DEA) solutions. **Gas Separation and Purification**, v. 4, n. 1, p. 37–40, 1989.

CHEMAT, F.; ANJUM, H.; SHARIFF, A. M.; KUMAR, P.; MURUGESAN, T. Thermal and physical properties of (Choline chloride + urea + l-arginine) deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 301–308, 2016.

CHEMMANGATTUVALAPPIL, N. G.; CHON, C. H.; SUM, D. K. S.; ELYAS, R.; CHEN, C.; CHIEN, I. L.; LEE, H.; ELMS, R. D.; FOO, D. Chemical Engineering Process Simulation. 1 ed. **Elsevier**, 2017.

CHEN, C. C., BRITT, H. I., BOSTON, J. F., EVANS, L. B. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvents, single completely dissociated electrolyte systems. **AIChE J.**, v. 28, n. 4, p. 588–596, 1982.

CHOWDHURY, F. A.; OKABE, H.; YAMADA, H.; ONODA, M.; FUJIOKA, Y. Energy Procedia. **Energy Procedia**, v. 4, p. 201–208, 2011.

COELHO, A. de M. **Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2007. 210p.

COSTA, L. C.; MAY, E. F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 94–95, p. 123–154, 2012.

CRAIDY, P. da S. **Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. 255 p.

DASHTI, S. S.; SHARIATI, A.; NIKOU, M. R. K. Sensitivity analysis for selection of an optimum amine gas sweetening process with minimum cost requirement. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 10, p. 709-715, 2015.

DAVE, A.; PATHAK, B.; DAVE, M.; REZVANI, S.; HUANG, Y.; HEWITT, N. Materials Science for Energy Technologies Process design of thermal stripper for desorption of dissolved H₂S from physical solvent Di-Methyl-Ether of poly-Ethylene-Glycol. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 3, p. 1–5, 2020.

DENG, D.; JIANG, Y.; LIU, X.; ZHANG, Z.; AI, N. Investigation of solubilities of carbon dioxide in five levulinic acid-based deep eutectic solvents and their thermodynamic properties. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 103, p. 212–217, 2016.

DIEGO, M. E.; AKRAM, M.; BELLAS, J. M.; FINNEY, K. N.; POURKASHANIAN, M. Making gas-CCS a commercial reality: The challenges of scaling up. **Green House Science and Technology**, v. 7, p. 778-801, 2017.

DOUGLAS, J. M. Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill Book Company, 1988.

DUBOIS, L.; THOMAS, D. Postcombustion CO₂ capture by chemical absorption: Screening of aqueous amine(s)-based solvents. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1648–1657, 2013.

EIA- INDEPENDENT STATISTICS AND ANALYSIS, **Natural Gas Explained**, 2019. Disponível em: < <https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/>>. Acesso em: 10 abril 2020.

EISENBERG, Estados Unidos; IMPUREZAS, Abstrato. **Processo de regeneração de amina**. 1979.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Informe: Mercado Internacional de GNL 2018/2019**, 2020. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao450/INFORME%20Mercado%20Internacional%20de%20GNL%202018-2019.pdf> >. Acesso em: 15 de junho, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. **Plano Nacional de Energia**, 2050. Disponível em: < <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Plano-Nacional-de-Energia-2050> >. Acesso em: 15 de junho, 2020.

ENERGY API. WHAT IS NATURAL GAS?. Disponível em: <<https://www.api.org/news-policy-and-issues/natural-gas-solutions/what-is-natural-gas>>. Acesso em: 20 abril 2020.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Green Chemistry**, 2020. Disponível em: <<https://www.epa.gov/greenchemistry>>. Acesso em: 23 de junho, 2021.

FONTANA, M. **Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2021. 170 p. Dissertação de Mestrado

FONTANA, M.; MARCHESAN, A. N.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. Wolf. Extractive distillation to produce anhydrous bioethanol with choline chloride with urea (1:2) as a solvent: a comparative evaluation of the equilibrium and the rate-based models. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 168, p. 108580, 2021.

GARCÍA, G.; APARICIO, S.; ULLAH, R.; ATILHAN, M. Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 4, p. 2616–2644, 2015

GERVASI, J.; DUBOIS, L.; THOMAS, D. Simulation of the post-combustion CO₂ capture with Aspen Hysys™ software: Study of different configurations of an absorption/regeneration process for the application to cement flue gases. **Energy Procedia**, vol. 63, p. 1018–1028, 2014.

GLENCROSS, D. A.; HO, T.; CAMIÑA, N.; HAWRYLOWICZ, C. M.; PFEFFER, P. E. Air pollution and its effects on the immune system. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 151, p. 56–68, 2020.

GOTOR-FERNÁNDEZ, Vicente; PAUL, Caroline E. Deep eutectic solvents for redox biocatalysis. **Journal of Biotechnology**, v. 293, p. 24–35, 2019.

HÄCKL, K.; KUNZ, W. Some aspects of green solvents. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 6, p. 572–580, 2018.

HAGHBAKHSR, R.; RAEISSI, S. Deep eutectic solvents for CO₂ capture from natural gas by energy and exergy analyses. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, p. 103411, 2019.

HAIDER, J.; QYYUM, M. A.; KAZMI, B.; ALI, I.; NIZAMI, A. S.; LEE, M. Simulation study of deep eutectic solvent-based biogas upgrading process integrated with single mixed refrigerant biomethane liquefaction. **Biofuel Research Journal**, v. 7, n. 4, p. 1245–1255, 2020.

- HAIDER, M. B.; JHA, D.; MARRIYAPPAN, S. B.; KUMAR, R. Modelling and simulation of CO₂ removal from shale gas using deep eutectic solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102747, 2019.
- HANSEN, A. B.; RAVNSKJAER, L.; LOFT, S.; ANDERSEN, K. K.; BRÄUNER, E. V.; BAASTRUP, R.; YAO, C.; KETZEL, M.; BECKER, T.; BRANDT, J.; HERTEL, O.; ANDERSEN, Z. J. Long-term exposure to fine particulate matter and incidence of diabetes in the Danish Nurse Cohort. **Environment International**, v. 91, p. 243–250, 2016.
- HANSEN, B. B.; SPITTLE, S.; CHEN, B.; POE, D.; ZHANG, Y.; KLEIN, J. M.; HORTON, A.; ADHIKARI, L.; ZELOVICH, T.; DOHERTY, B. W.; GURKAN, B.; MAGINN, E. J.; RAGAUSKAS, A.; DADMUN, M.; ZAWODZINSKI, T. A.; BAKER, G. A.; TUCKERMAN, M. E.; SAVINELL, R. F.; SANGORO, J. R. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 3, p. 1232–1285, 2021.
- HENNI, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A. Solubility Study of Methane and Ethane in Promising Physical Solvents for Natural Gas Sweetening Operations, p. 64–67, 2006.
- IM, D.; ROH, K.; KIM, J.; EOM, Y.; LEE, J. H. Economic assessment and optimization of the Selexol process with novel additives. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 42, p. 109–116, 2015.
- ISAIFAN, R. J.; AMHAMED, A. Review on Carbon Dioxide Absorption by Choline Chloride/Urea Deep Eutectic Solvents. **Advances in Chemistry**, v. 2018, p. 1–6, 2018.
- JAHANBAKHSH-BONAB, P.; ESRAFILI, M. D.; RASTKAR EBRAHIMZADEH, A.; JAHANBIN SARDROODI, J. Are choline chloride-based deep eutectic solvents better than methyl diethanolamine solvents for natural gas Sweetening? theoretical insights from molecular dynamics simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 338, p. 116716, 2021.
- JASSIM, M. S. Sensitivity analyses and optimization of a gas sweetening plant for hydrogen sulfide and carbon dioxide capture using methyldiethanolamine solutions. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 36, p. 175–183, 2016.
- KALATJARI, H. R.; HAGHTALAB, A.; NASR, M. R. J.; HEYDARINASAB, A. Experimental, simulation and thermodynamic modeling of an acid gas removal pilot plant for CO₂ capturing by mono-ethanol amine solution. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 72, p. 103001, 2019.
- KAMGAR, A.; MOHSENPOUR, S.; ESMAEILZADEH, F. Solubility prediction of CO₂, CH₄, H₂, CO and N₂ in Choline Chloride/Urea as a eutectic solvent using NRTL and COSMO-RS models. **Journal of Molecular Liquids**, v. 247, p. 70–74, 2017.
- KARTOHARDJONO, S.; ADJI, B. S.; MUHARAM, Y. CO₂ Utilization Process Simulation for Enhancing Production of Dimethyl Ether (DME). **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2020, p. 16–19, 2020.
- KAZMI, B.; HAIDER, J.; QYYUM, M. A.; SAEED, S.; KAZMI, M. R.; LEE, M. Heating load depreciation in the solvent-regeneration step of absorption-based acid gas removal using an ionic liquid with an imidazolium-based cation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 87, n. May, p. 89–99, 2019.
- KOHL, A.; NIELSEN, R. **Gas Purification Hounston**. 5 ed. Houston: Elsevier, 1997.
- KORSON, L.; DROST-HANSEN, W.; MILLERO, F. J. Viscosity of water at various temperatures. **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 34–39, 1969.

KOYTSOUMPA, E.; ATSONIOS, K.; PANOPOULOS, K. D.; KARELLAS, S.; KAKARAS, E.; KARL, J. Modelling and assessment of acid gas removal processes in coal-derived SNG production. **Applied Thermal Engineering**, v. 74, p. 128–135, 2015.

KRISHNAN, A.; GOPINATH, K. P.; VO, D. V. N.; MALOLAN, R.; NAGARAJAN, V. M.; ARUN, J. Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 6, p. 2031–2054, 2020.

KUNZ, W.; HÄCKL, K. The hype with ionic liquids as solvents. **Chemical Physics Letters**, v. 661, p. 6–12, 2016.

LAW, L. C.; YUSOFF AZUDIN, N.; SYAMSUL, S. R. Optimization and economic analysis of amine-based acid gas capture unit using monoethanolamine/methyl diethanolamine. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 20, n. 3, p. 451–461, 2018.

LERON, R. B.; CAPARANGA, A.; LI, M. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent based on choline chloride and urea at $T = 303.15 - 343.15$ K and moderate pressures. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 6, p. 879–885, 2013

LERON, R. B.; LI, M. H. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride-ethylene glycol based deep eutectic solvent. **Thermochimica Acta**, v. 551, p. 14–19, 2013a.

LERON, R. B.; LI, M. H. Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 131–136, 2013b.

LI, G.; DENG, D.; CHEN, Y.; SHAN, H.; AI, N. Solubilities and thermodynamic properties of CO₂ in choline-chloride based deep eutectic solvents. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 75, p. 58–62, 2014.

LI, X.; HOU, M.; HAN, B.; WANG, X.; ZOU, L. Solubility of CO₂ in a choline chloride + urea eutectic mixture. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 2, p. 548–550, 2008.

LI, Z.; CHEN, S.; HOPKINSON, D.; LUEBKE, D. International Journal of Greenhouse Gas Control Verification of a solvent optimization approach for postcombustion CO₂ capture using commercial alkanolamines. v. 44, p. 59–65, 2016.

LIANG, Z.; RONGWONG, W.; LIU, H.; FU, K.; GAO, H.; CAO, F.; ZHANG, R.; SEMA, T.; HENNI, A.; SUMON, K.; NATH, D.; GELOWITZ, D.; SRISANG, W.; SAIWAN, C.; BENAMOR, A.; MOHAMMED, A.; SHI, H.; SUPAP, T.; CHAN, C.; ZHOU, Q.; ABU-ZAHRA, M.; WILSON, M.; OLSON, W.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Recent progress and new developments in post-combustion carbon-capture technology with amine-based solvents. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 40, p. 26–54, 2015.

LIU, F.; CHEN, W.; MI, J.; XUN, J. Z.; KUAN, F. Z.; ZHENG, H. A.; JIANG, L. Thermodynamic and molecular insights into the absorption of H₂S, CO₂, and CH₄ in choline chloride plus urea mixtures. **Aiche Journal**, p. 1–10, 2019.

LIU, X.; GAO, B.; JI, Y.; AI, N.; DENG, D. Solubilities and Thermodynamic Properties of Carbon Dioxide in Guaiacol-Based Deep Eutectic Solvents. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 62, n. 4, p. 1448–1455, 2017.

LIU, X.; HUANG, Y.; ZHAO, Y.; GANI, R.; ZHANG, X.; ZHANG, S. Ionic Liquid Design

and Process Simulation for Decarbonization of Shale Gas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 20, p. 5931–5944, 2016.

LU, M.; HAN, G.; JIANG, Y.; ZHANG, X.; DENG, D.; AI, N. Solubilities of carbon dioxide in the eutectic mixture of levulinic acid (or furfuryl alcohol) and choline chloride. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 88, p. 72–77, 2015.

LUYBEN, W.L. **Distillation Design and Control Using Aspen™ Simulation**, 2 ed. Canada: AIChE WILEY, 2013.

MA, C.; LIU, C.; LU, X.; JI, X. Evaluation and comparison of aqueous ChCl/Urea and other physical absorbents for biogas upgrading process. **Energy Procedia**, v. 142, p. 3631–3636, 2017.

MA, C.; XIE, Y.; JI, X.; LIU, C.; LU, Xi. Modeling, simulation and evaluation of biogas upgrading using aqueous choline chloride/urea. **Applied Energy**, v. 229, p. 1269–1283, 2018.

MAIA, B. L. V. **Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2018. 142 p. Dissertação de Mestrado.

MANTOR, P. D. **Dissertação de mestrado**. Houston: The Rice Institute, 1960. 52 p. Dissertação de mestrado.

MANTOR, P. D.; ABIB, O.; SONG, K. Y.; KOBAYASHI, R. Solubility of Carbon Dioxide in Propylene Carbonate at Elevated Pressures and Higher than Ambient Temperatures. **J. Chem. Eng.**, v. 27, n. 1, p. 243–245, 1982.

MELLO, G. A importância da simulação de processos no apoio a gestão das operações. **LinkedIn**. Disponível em: < <https://www.linkedin.com/pulse/import%C3%A2ncia-da-simula%C3%A7%C3%A3o-de-processos-apoio-gest%C3%A3o-das-gustavo-mello/?originalSubdomain=pt>>. Acesso em: 10 abril. 2020.

MIRZA, N. R.; NICHOLAS, N. J.; WU, Y., KENTISH, S., STEVENS, G. W. Estimation of Normal Boiling Temperatures, Critical Properties, and Acentric Factors of Deep Eutectic Solvents. **Journal of Chem. Eng. Data**, v. 60, p. 1844–1854, 2015.

MITRA, S. **A Technical Report on Gas Sweetening by Amines**. Petrofac Engineering Ltd., Mumbai, India, 2015.

MOIOLI, S.; PELLEGRINI, L. A.; PICUTTI, B.; VERGANI, P. Improved rate-based modeling of H₂S and CO₂ removal by methyldiethanolamine scrubbing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 5, p. 2056–2065, 2013.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**. 4 ed. Oxford: Elsevier, 2019.

MUHAMMAD, H. A.; SULTAN, H.; LEE, B.; IMRAN, M.; BAEK, Il H.; BAIK, Young J.; NAM, S. C. Energy minimization of carbon capture and storage by means of a novel process configuration. **Energy Conversion and Management**, v. 215, no. January, p. 112871, 2020.

MUMFORD, K. A.; WU, Y.; SMITH, K. H.; STEVENS, G. W. Review of solvent based carbon-dioxide capture technologies. **Front. Chem. Sci. Eng**, v. 9, n. 2, p. 125–141, 2015.

MURRIETA-GUEVARA, F.; ROMERO-MARTINEZ, A.; TREJO, A. Solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in propylene carbonate, N-methylpyrrolidone and sulfolane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 44, n. 1, p. 105–115, 1988

NAJI, S. Z.; ABD, A. A. Sensitivity analysis of using diethanolamine instead of methyl-diethanolamine solution for GASCO'S Habshan acid gases removal plant. **Frontiers in Energy**, v. 13, n. 2, p. 317–324, 2019.

NEMATOLLAHI, M. H.; CARVALHO, P. J. Green solvents for CO₂ capture. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 18, p. 25–30, 2019.

NIEMINEN, J.; ANUGWOM, I.; KALLIOINEN, M.; MÄNTTÄRI, M. Green solvents in recovery of aluminium and plastic from waste pharmaceutical blister packaging. **Waste Management**, v. 107, p. 20–27, 2020.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE - OMS. **Nueve de cada diez personas de todo el mundo respiran aire contaminado**, 2018. Disponível em: <<https://blog.mettzer.com/referencia-de-sites-e-artigos-online/>>. Acesso em: 08 de junho 2020.

OTITOJU, O.; OKO, E.; WANG, M. A new method for scale-up of solvent-based post-combustion carbon capture process with packed columns, **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 93, p. 102900, 2020.

OUR WORLD IN DATA. **CO₂ and Greenhouse Gas Emissions**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em 13 de Outubro 2020a.

OUR WORLD IN DATA. **Fossil Fuels**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/fossil-fuels>>. Acesso em 13 de Outubro 2020b.

OUR WORLD IN DATA. **CO₂ Emissions by Fuel**. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/emissions-by-fuel>>. Acesso em 13 de Outubro 2020c.

PARK, S. H.; LEE, S. J.; LEE, J. W.; CHUN, S. N.; LEE, J. B. The quantitative evaluation of two-stage pre-combustion CO₂ capture processes using the physical solvents with various design parameters. **Energy**, v. 81, p. 47–55, 2015.

PASCU, A.; SLAVU, N.; BADEA, A.; DINCA, C. Evaluation of the physical solvents used in CO₂ post-combustion processes. **UPB Scientific Bulletin, Series C: Electrical Engineering and Computer Science**, v. 79, n. 1, p. 303–313, 2017.

PATEL, H. A.; BYUN, J.; YAVUZ, C. T. Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods. **ChemSusChem**, v. 10, n. 7, p. 1303–1317, 2017.

PELAQUIM, F. P.; BARBOSA NETO, A. M.; DALMOLIN, I. A. L.; COSTA, M. C. da. Gas Solubility Using Deep Eutectic Solvents: Review and Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 24, p. 8607–8620, 2021.

PENG, Y.; LU, X.; LIU, B.; ZHU, J. Fluid Phase Equilibria Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 128–134, 2017.

PERNA, F. M.; VITALE, P.; CAPRIATI, V. Deep eutectic solvents and their applications as green solvents. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, vol. 21, p. 27–33, 2020.

PINTO, A. M.; RODRÍGUEZ, H.; COLÓN, Y. J.; ARCE, A.; SOTO, A. Absorption of carbon dioxide in two binary mixtures of ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 17, p. 5975–5984, 2013

PLATAFORMA AGENDA 2030, Disponível em: <<http://www.agenda2030.org.br/>>. Acesso

em: 10 outubro 2021.

POLASEK, J.; BULLIN, J. Selecting Amines for Sweetening Units. **Energy progress**, v. 4, n. 3, p. 146–150, 1984.

QIU, K.; SHANG, J. F.; OZTURK, M.; LI, T. F.; CHEN, S. K.; ZHANG, L. Y.; GU, X. H. Studies of methyldiethanolamine process simulation and parameters optimization for high-sulfur gas sweetening. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 379–385, 2014.

RAJASINGAM, R.; LIOE, Liwan; P., Q Tuan; L., Frank P. Solubility of carbon dioxide in dimethylsulfoxide and N -methyl-2-pyrrolidone at elevated pressure. v. 31, p. 227–234, 2004.

RAMDIN, M.; LOOS, T. W. de; VLUGT, T. J. H. State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p. 8149-8177, 2012.

RAMOS, V. H. dos S. **Tese de Doutorado em andamento – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2021.

RAYER, A. V.; HENNI, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. High-Pressure Solubility of Methane (CH₄) and Ethane (C₂H₆) in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers (Genosorb 1753) and Its Selectivity in Natural Gas Sweetening Operations Genosorb 1753, 2012.

REZAKAZEMI, M.; HEYDARI, I.; ZHANG, Z.. Hybrid systems: Combining membrane and absorption technologies leads to more efficient acid gases (CO₂ and H₂S) removal from natural gas. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 18, p. 362–369, 2017.

ROITMAN, V. **Curso de formação de operadores de refinaria operações unitárias**. 1 ed. Curitiba: Petrobras, 2002.

ROJEY, A.; JAFFRET, C.; CORNOT-GANDOLPH, S.; DURAND, B.; JULLIN, S.; VALAIS, M. **Natural Gas Production, Processing, Transport**. Editions Technip, Paris, France. 1997.

ROMEO, L. M.; MINGUELL, D.; SHIRMOHAMMADI, R.; ANDRÉS, J. M. Comparative Analysis of the Efficiency Penalty in Power Plants of Different Amine-Based Solvents for CO₂ Capture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 21, p. 10082–10092, 2020.

RUFFORD, T. E.; SMART, S.; WATSON, G. C.Y.; GRAHAM, B. F.; BOXALL, J.; DINIZ DA COSTA, J. C.; MAY, E. F. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, vol. 94–95, p. 123–154, 2012.

SWATTANAPONGAK, R.; AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. Behavior of reboiler heat duty for CO₂ capture plants using regenerable single and blended alkanolamines. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4465–4473, 2005.

SALEHI, H. S.; HENS, R.; MOULTOS, O. A.; VLUGT, T. J.H. Computation of gas solubilities in choline chloride urea and choline chloride ethylene glycol deep eutectic solvents using Monte Carlo simulations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 316, p. 113729, 2020.

SARKER, N. K. Theoretical effect of concentration, circulation rate, stages, pressure and temperature of single amine and amine mixture solvents on gas sweetening performance. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 3, p. 343–354, 2016.

SARMAD, S.; MIKKOLA, JYRI-PEKKA; JI, X. CO₂ capture with Ionic liquids (ILs) and Deep Eutectic Solvents (DESs): a new generation of sorbents. **ChemSusChem**, 2016.

SCHIKOWSKI, T.; HÜLS, A. Air Pollution and Skin Aging. **Current environmental health reports**, v. 7, n. 1, p. 58–64, 2020.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles**, 3rd Edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.

SEDDON, J.; CONTRERAS, S.; ELLIOTT, B. 5 Under-recognized Impacts of Air Pollution. **World Resources Institute – WRI**, 2019. Disponível em: <<https://www.wri.org/blog/2019/06/5-under-recognized-impacts-air-pollution>>. Acesso em: 9 junho, 2019.

SHI, G.; ZHAO, H.; CHEN, K.; LIN, W.; LI, H.; WANG, C. Efficient capture of CO₂ from flue gas at high temperature by tunable polyamine-based hybrid ionic liquids. **AIChE Journal**, v. 66, n. 1, p. 1–7, 2020.

SHIRMOHAMMADI, R.; ASLANI, A.; GHASEMPOUR, R.; ROMEO, L. M. CO₂ utilization via integration of an industrial post-combustion capture process with a urea plant: Process modelling and sensitivity analysis. **Processes**, v. 8, n. 9, 2020.

SINGH, S. K.; SAVOY, A. W. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 297, p. 112038, 2020.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOHAIB, Q.; MUHAMMAD, A.; YOUNAS, M.; REZAKAZEMI, M. Modeling pre-combustion CO₂ capture with tubular membrane contactor using ionic liquids at elevated temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116677, 2020.

SONG, C.; LIU, Q.; DENG, S.; LI H.; KITAMURA, Y. Cryogenic-based CO₂ capture technologies: State-of-the-art developments and current challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 101, p. 265–278, 2019.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 69–87, 2013.

SWATTANAPONGAK, R.; AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. Behavior of reboiler heat duty for CO₂ capture plants using regenerable single and blended alkanolamines. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 12, p. 4465–4473, 2005.

TALAVERA, J. A. F. **Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química FEQ**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. 172 p.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Multicomponent mass transfer. New York: Wiley, 1993.

TURTON, R.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D.; WHITING, W.B. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 5 ed. Pearson Education Inc, 2018

UDARA, S. P. R. A.; KOHILAN, R.; LAKSHAN, M. A.L.; MADALAGAMA, M. K. L.; PATHIRANA, P. R. P.; SANDUPAMA, P. W. S. Simulation of carbon dioxide capture for industrial applications. **Energy Reports**, v. 6, p. 659–663, 2020.

WANG, Y.; LIU, Y.; LIU, X.; LI, G.; QI, J.; YANG, J.; ZHU, Z.; MA, Y.; GAO, J.; MENG, F. Novel Postcombustion Capture Process for CO₂ from the Flue Gas of Coal-Fired Power

Plants Using a Green Deep Eutectic Solvent. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 5, p. 2236–2245, 2020.

WELLS, A. S.; COOMBE, V. T. On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids. **Organic Process Research and Development**, v. 10, n. 4, p. 794–798, 2006.

WU, G.; LIU, Y.; LIU, G.; PANG, X. The CO₂ absorption in flue gas using mixed ionic liquids. **Molecules**, v. 25, n. 5, 2020.

WU, H.; SHEN, M.; CHEN, X.; YU, G.; ABDELTAWAB, A. A.; YAKOUT, S. M. New absorbents for hydrogen sulfide: Deep eutectic solvents of tetrabutylammonium bromide/carboxylic acids and choline chloride/carboxylic acids. **Separation and Purification Technology**, v. 224, p. 281–289, 2019.

XIAO, M.; LIU, H.; GAO, H.; OLSON, W.; LIANG, Z. CO₂ capture with hybrid absorbents of low viscosity imidazolium-based ionic liquids and amine. **Applied Energy**, v. 235, p. 311–319, 2019.

XIE, Y.; DONG, H.; ZHANG, S.; LU, X.; JI, X. Effect of water on the density, viscosity, and CO₂ solubility in choline chloride/urea. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 59, n. 11, p. 3344–3352, 2014.

XIN, K.; GALLUCCI, F.; ANNALAND, M. V., S. Optimization of solvent properties for post-combustion CO₂ capture using process simulation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 99, p. 103080, 2020.

YILDIRIM, Ö.; KISS, A. A.; HÜSER, N.; LESSMANN, K.; KENIG, E. Y. Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 371–391, 2012.

YU, W. C.; ASTARITA, G. Selective Absorption of Hydrogen Sulphide in Tertiary Amine Solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 42, p. 419–429, 1987.

ZAHID, U. Simulation of an acid gas removal unit using a DGA and MDEA blend instead of a single amine. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 15, n. 4, p. 1–17, 2020.

ZHANG, Q.; VIGIER, de O. K.; ROYER, S.; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108–7146, 2012.

ZHANG, X.; SONG, Z.; GANI, R.; ZHOU, T. Comparative Economic Analysis of Physical, Chemical, and Hybrid Absorption Processes for Carbon Capture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 5, p. 2005–2012, 2020.

ZHANG, Y.; JI, Xiaoyan; LU, Xiaohua. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: Review and thermodynamic analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 97, p. 436–455, 2018.

ANEXO I: Propriedades críticas dos componentes puros

Tabela 57–Propriedades críticas dos componentes puros

Componentes	P_{Crítica} (atm)	T_{Crítica} (°C)
CO ₂	72,81	31,05
H ₂ S	88,20	100,05
Metano	45,40	-82,55
Etano	48,20	32,25
Propano	41,90	96,65
n-butano	37,50	152,05
Nitrogênio	33,94	-146,95

Fonte: ASPEN TECHNOLOGY (2017)

ANEXO II: Valores do fator de pressão (Fp)

Tabela 58-Fatores de pressão por equipamento e por pressão

Equipamentos	Pressão (atm)	F_P	Referência
Trocadores de calor / Refervedor / Condensador	Até 10	0	DOUGLAS (1988)
	Até 20	0,1	
	Até 27	0,25	
	Até 55	0,52	
Vaso <i>Flash</i> / Absorvedor/ Regenerador	Até 3,40	1,00	DOUGLAS (1988)
	Até 6,80	1,05	
	Até 13,60	1,15	
	Até 20,41	1,20	
	Até 27,21	1,35	
	Até 34,00	1,45	
	Até 40,82	1,60	
Bomba	40	1,36	TURTON <i>et al.</i> (2018)
	50	1,43	

Fonte: do Autor (2021)