



# Tecnologias para Separação de Dióxido de Carbono do Gás Natural Associado ao Petróleo

TANISA PAULA SILVEIRA MALESKI<sup>1</sup>  
Dra. CARLA ELIANA TODERO RITTER<sup>2</sup>

Data de submissão: 20/02/2021. Data de publicação 31/03/2021.

## RESUMO

Em torno de 47% do gás natural produzido no Brasil é de origem do gás associado ao petróleo dos reservatórios do pré-sal. Além das altas razões gás/óleo, os reservatórios do pré-sal têm como característica elevados percentuais de dióxido de carbono, o qual precisa ser removido, para possibilitar o transporte e comercialização do gás, até o limite de 3% v/v. A seleção do melhor processo para aplicação *offshore* passa pelas análises de custos de implantação e operação, análise energética, eficiência e capacidade de remoção até o valor de especificação, impacto ambiental e de segurança, e também do *footprint* do sistema. Neste trabalho apresenta-se uma análise comparativa entre as tecnologias disponíveis comercialmente e as que estão em fase de pesquisa e desenvolvimento. Destaca-se, neste trabalho, as recentes investigações de novos materiais e compósitos aplicáveis às tecnologias de remoção de dióxido de carbono através da permeação por membranas, e o estado da arte na aplicação industrial destes materiais.

**Palavras-chave:** Gás natural. Dióxido de carbono. Membranas. Absorção. Adsorção.

## ABSTRACT

About 47% of all natural gas produced in Brazil comes from the offshore oil reservoirs from pre-salt. Besides the high Gas Oil Rates, pre-salt reservoirs are characterized by high carbon dioxide concentrations, which must be removed to allow for gas transportation and commercialization, up to the limit of 3% v/v. The selection of best process for offshore applications goes through the analysis on the implementation and operational costs, energetic analysis, efficiency and carbon dioxide removal capacity up to the limit of specification, environmental impact and safety, and also system footprint. In this research it is presented a comparative analysis among the commercially available technologies and those in the research and development phase. It is highlighted, at this research, the recent investigations on new materials and composites applicable to the carbon dioxide removal through membrane permeation, and the state of art on the industrial application of them.

**Keywords:** Natural gas. Carbon dioxide. Separations. Membranes. Absorption. Adsorption.

---

<sup>1</sup> Estudante do Centro Universitário Uniftec – Unidade de Caxias do Sul, Graduação em Engenharia Química - Universitat Politècnica de València (2013) e graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Maria (2016). Pós-Graduada em Engenharia de Petróleo e Gás (Uniftec).

<sup>2</sup> Professora do Centro Universitário Uniftec – Unidade de Caxias do Sul, Graduação em Engenharia Química (1998) e Licenciatura em Química pela Universidade de Caxias do Sul (UCS) (2004). Especialização em Novas Metodologias do Ensino de Matemática, Ciências e suas tecnologias (2009). Mestrado em Biotecnologia (2009) (UCS) e o doutorado em Biotecnologia (2015).



## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019), também conhecida como ANP, cerca de 2.7 milhões de barris de petróleo são produzidos diariamente no Brasil, sendo 40% provenientes das reservas do pré-sal. As perspectivas para os próximos anos estimam um salto para 73%, em 2026, no percentual do petróleo brasileiro produzido a partir destas reservas (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2019), indicando projeções de ampliação dos investimentos em exploração e produção nesta área. Na produção de petróleo tem-se como subproduto o gás natural e como resíduo a água produzida, os quais são encontrados em reservatório em proporções que dependem da formação geológica do local.

Gás natural, conforme especificado pela ANP (2019):

É uma substância composta por hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições atmosféricas normais. É essencialmente composta pelos hidrocarbonetos metano ( $\text{CH}_4$ ), com teores acima de 70%, seguida de etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e, em menores proporções, o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), usualmente com teores abaixo de 2%.

O gás natural pode ser encontrado associado ao petróleo, tanto na forma de capa acumulado acima da camada de óleo quanto dissolvido no mesmo. O gás natural pode ainda ser encontrado em reservas exclusivas de gás, onde é chamado de gás não-associado (ANP, 2019). Mais de 80% de todo gás natural produzido no Brasil vêm de campos de produção offshore, sendo que 68% da produção total provém de reservas de gás associado ao petróleo (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2019 a), sendo que 47% deste total são de origem das reservas da camada pré-sal (EPE, 2019). Os reservatórios de petróleo no pré-sal, além de contarem com altas proporções de gás por unidade de óleo (RGO), têm como característica um gás de elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$  (INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCMBUSTÍVEIS, 2017).

O gás produzido associado ao petróleo tem como possíveis destinos:

- i) Reinjeção no poço produtor;
- ii) Especificação de parâmetros para transporte e comercialização;
- iii) Queima em torres de *flare*.

Dadas as restrições a queima e emissão atmosférica impostas pela regulamentação ambiental e ainda as limitações de vazão de reinjeção em poços injetores, tem-se como



alternativa a comercialização do gás produzido para que se possa garantir a viabilidade econômica da implementação de novos projetos para exploração do petróleo nas bacias do pré-sal (ANP, 2000).

O transporte e a comercialização do gás natural devem atender as especificações para enquadramento do gás solicitadas pela ANP, as quais incluem a limitação máxima de dióxido de carbono de 3% v/v em todo território nacional. A Tabela 1 apresenta as demais especificações.

Tabela 1 – Tabela de Especificação do Gás Natural.

Característica	Unidade	Limite			Método		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTM D	ISO
<b>Poder Calorífico Superior</b>	kJ/m <sup>3</sup>	34.000 a 38.400		35.000 a 43.000	15213	3588	6976
	kWh/m <sup>3</sup>	9,47 a 10,67		9,72 a 11,94			
<b>Índice de Wobbe</b>	kJ/m <sup>3</sup>	40.500 a 45.000		46.500 a 53.500	15213	--	6976
<b>Número de metano, min</b>		--		65	--	--	15403
<b>Metano, min</b>	%mol	68		85	14903	1945	6974
<b>Etano, máx.</b>	%mol	12		12	14903	1945	6974
<b>Propano, máx.</b>	%mol	3		6	14903	1945	6974
<b>Butanos e mais pesados, máx.</b>	%mol	1,5		3	14903	1945	6974
<b>Oxigênio, máx.</b>	%mol	0,8		0,5	14903	1945	6974
<b>Inertes (N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>), máx.</b>	%mol	18	8	6	14903	1945	6974
<b>CO<sub>2</sub>, máx.</b>	%mol		3		14903	14903	6974
<b>Enxofre total, máx.</b>	mg/m <sup>3</sup>		70		--	5504	6326-3
							6326-5
							19739
<b>Gás Sulfídrico (H<sub>2</sub>S), máx.</b>	mg/m <sup>3</sup>	10	13	10	--	5504	6326-3
						6228	
<b>Ponto de Orvalho da água a 1 atm, máx.</b>	°C	-39	-39	-45	--	5454	6327
<b>Ponto de Orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 Mpa, máx.</b>	°C	15	15	0	--	--	6570
<b>Mercúrio, máx.</b>	ug/m <sup>3</sup>		--		--	--	6978-1
							6978-2

Fonte: ANP (2008).

No cenário atual, 50 MMm<sup>3</sup>/d de gás são ofertados na produção nacional, porém 22 MMm<sup>3</sup>/d do gás para consumo interno é de origem da exportação desde gasodutos da Bolívia e Argentina ou ainda através do recebimento de Gás Natural Liquefeito (LNG) estrangeiro



(MME, 2019b). As políticas públicas atuais caminham para uma ampliação das rotas de escoamento internas e buscam o barateamento deste produto para o consumidor final.

As concentrações de CO<sub>2</sub> no gás natural dos reservatórios do pré-sal variam entre 10 a 45% enquanto que a razão gás/óleo varia de 250 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> a 300 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> nos campos em atual exploração, podendo ultrapassar o valor de 600 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> nos campos em desenvolvimento (IBP, 2017). Um exemplo é o campo de Libra, que possui gás associado com teor de CO<sub>2</sub> na ordem de 40% mol/mol. Outro caso é o campo de Júpiter, que apresenta 79% molar de CO<sub>2</sub> no gás associado. O gás do pré-sal tem como característica, ainda, ser reduzido em teores de H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos pesados (C4+).

Os desafios técnicos para a viabilidade econômica da exploração dos campos passam por minimizar o impacto financeiro do tratamento deste gás, tornando-o também financeiramente atraente para a comercialização (IBP, 2017). A não separação do gás carbônico inviabiliza o transporte do CO<sub>2</sub>, uma vez que o mesmo se trata de um gás com alto potencial de corrosão na tubulação e equipamentos utilizados nas rotas de escoamento submarinas desde as unidades de produção (UEP's) até a costa, onde o gás será tratado em uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPNG).

Dadas as altas concentrações de CO<sub>2</sub> no gás do pré-sal, o processo de tratamento e remoção do mesmo é de grande impacto econômico nos projetos das UEP's. A fim de tornar o tratamento de gás economicamente viável, requer-se, dentre outros fatores, a disponibilidade de tecnologias limpas e baratas para a remoção eficiente do CO<sub>2</sub>. Considerando, ainda, que tanto a emissão atmosférica quanto a queima do dióxido de carbono em torres de flare não são alternativas viáveis e sustentáveis, este gás é utilizado em tecnologias de *Enhanced Oil Recovery* (EOR), nas quais a porção rica em dióxido de carbono é reinjetada no reservatório pelo método WAG (*Water Alternating Gas*) a fim de se aumentar a recuperação secundária de óleo (SANTOS, 2014).

A seleção do processo mais adequado de separação de gases ácidos do gás natural depende de alguns fatores, tais como: volume diário de gás a ser processado, composição inicial do gás e especificações finais requeridas para comercialização, custos de instalação e operação do sistema, impacto ambiental e segurança da operação e, ainda, especialmente nas unidades offshore de exploração, a disponibilidade de espaço e peso nas plataformas para alocação do sistema (SANTOS, 2014).



As tecnologias existentes se defrontam com limitações e desvantagens distintas. Dentre elas, porém, tem-se na permeação por membranas a tecnologia com maior potencial de atender aos parâmetros de eficiência e segurança necessários para que sua aplicabilidade no tratamento de gás dos campos do pré-sal seja economicamente viável. Desta forma, as pesquisas recentes focam no desenvolvimento e aprimoramento de materiais e estruturas para aplicação em membranas de permeação do gás natural.

Esta revisão bibliográfica propõe uma discussão acerca das tecnologias já consolidadas para o processamento e remoção de CO<sub>2</sub> do gás natural. É dado aprofundamento na seção de tecnologias de permeação por membranas, com uma análise de aplicabilidade para as condições do gás natural do pré-sal brasileiro e comparativo das mesmas nos quesitos citados no parágrafo anterior, buscando-se ainda uma discussão acerca de materiais e processos em desenvolvimento e perspectivas para os próximos projetos de instalações *offshore*.

## **2 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO APLICADAS AO GÁS NATURAL ASSOCIADO AO PETRÓLEO DE RESERVATÓRIOS OFFSHORE**

### **2.1 REMOÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO POR ABSORÇÃO**

#### **2.1.1 Absorção Química**

Aminas são substâncias químicas orgânicas derivados do grupamento amônia (NH<sub>3</sub>) pela substituição de um, dois ou três hidrogênios por cadeias alifáticas ou aromáticas. Dependendo do número de hidrogênios substituídos, a amina será classificada como primária (um H<sup>+</sup> substituído), secundária (dois H<sup>+</sup> substituídos) ou terciária (todos os H<sup>+</sup> substituídos). Os processos de captura de CO<sub>2</sub> com aminas compreendem duas fases, sendo uma primeira de dissolução do gás na solução aquosa de amina e, o segundo, de reação entre a solução levemente ácida e a amina, que é uma base fraca.

Em aminas primárias como MEA (monoetanolamina) ou DEA (dietanolamina), as reações que levam a formação do carbamato, acima mencionadas, predominam por serem mais rápidas que a hidrólise do CO<sub>2</sub>. Devido as diferenças de mecanismo de reação para absorção, aminas primárias e secundárias tem rendimento de aproximadamente 0,5 MOL de



CO<sub>2</sub> removido para cada mol de amina empregado no processo, enquanto aminas terciárias podem render até 1 mol de CO<sub>2</sub> por mol de amina (RUFFORD et al, 2012).

Os processos industriais de remoção de CO<sub>2</sub> com o uso de aminas geralmente incluem:

- Vaso contator, onde ocorre a reação entre o CO<sub>2</sub> advindo do gás natural com a solução aquosa de amina;
- Separador onde é removida a amina carregada com o gás doce;
- Vaso flash onde é removido o gás da corrente de amina;
- Vaso regenerador;
- Refervedor de amina
- Vaso acumulador
- Filtros, bombas e trocadores de calor.

Operações típicas requerem pressões de trabalho entre 50 e 70 barg nos vasos contadores (RUFFORD et al, 2012), enquanto a temperatura necessária para recuperação do solvente no refervedor é da ordem de 140°C (NASCIMENTO, 2012). Segundo o autor Rufford et al (2012), dada a configuração do solvente como uma solução aquosa, a etapa de absorção química deve preceder sempre a de desidratação no tratamento do gás natural, uma vez que o contato fará com que o gás absorva água do solvente de forma a estar desenquadrado das especificações de umidade permitidas para transporte do mesmo.

O início da aplicação de processos industriais de separação de CO<sub>2</sub> por absorção com aminas remonta a década de 30, quando a primeira patente de processo utilizando TEA (trietanolamina) foi aplicada. Com o aprimoramento da tecnologia, novas aminas foram estudadas e estão disponíveis comercialmente, dentre elas a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), diglicolamina (DGA), metildietanolamina (MDEA). Muitos processos utilizam também misturas de aminas primárias/secundárias com aminas terciárias, dado que estas primeiras tem uma alta reatividade com o CO<sub>2</sub>, enquanto as terciárias apresentam melhor rendimento e menores pressões de vapor. Apesar de se tratar de um processo já consolidado e com ampla utilização industrial, o processamento com aminas apresenta certas desvantagens que inviabilizam sua utilização em plantas de processamento offshore de gás natural do pré-sal, tais como:



- Altos custos de projeto: dado o caráter corrosivo das aminas, são necessários materiais especiais para revestimento de equipamentos e tubulações no sistema.
- Altos custos operacionais: a demanda energética é alta, principalmente no refeedor, devido as altas temperaturas requeridas. Além disso, os custos com reposição de solvente devem ser levados em conta. O custo operacional de compressão do gás para se atingir a pressão de operação no contator também é um fator que deve ser levado em consideração, apesar de ser requerimento em outras tecnologias disponíveis.
- Segurança operacional: os solventes a base de amina caracterizam-se por serem altamente inflamáveis, com altas pressões de vapor e podem explodir quando entram em linhas de dreno/esgoto. Além disso, são altamente tóxicos quando inalados e ingeridos e também corrosivos à pele.
- Footprint: Coelho apud Nascimento (2012) mencionam que estes processos requerem uma série de estágios da coluna de absorção e conseqüentemente elevadas alturas de coluna, impactando no peso e área ocupada pela planta. Em plataformas offshore, dada a limitação de peso e espaço nas unidades, a viabilidade de tais processos depende diretamente das vazões e taxas de remoção requeridas.

### **2.1.2 Absorção Física**

O processo de remoção de CO<sub>2</sub> pela absorção física compreende a solubilização do CO<sub>2</sub> presente no gás natural no solvente, sem que haja reação química envolvida, sendo este totalmente guiado pela solubilidade do gás no solvente selecionado (RUFFORD et al, 2012). Trata-se de um processo mais simples e com menor dispêndio energético, em comparação com o processo de absorção química, uma vez que necessita apenas de um vaso separador onde o CO<sub>2</sub> é absorvido pelo solvente e um vaso de flash onde o mesmo é então liberado, geralmente sem necessidade de aquecimento para recuperação do solvente (GADELHA, 2013).

O processo Rectisol, patenteado pela Air Liquide, utiliza metanol a temperaturas abaixo de 0°C como solvente e é beneficiado por altas pressões de operação e altas concentrações de CO<sub>2</sub> no gás de alimentação (LINDE, 2019). Selexol é um processo patenteado pela UOP LLC, que utiliza como solventes misturas de dimetil éter e



polietilenoglicóis (UOP, 2019). Já o processo Purisol, patenteado pela Lurgi, utiliza Metilpirrolidona como solvente, também conhecido como NPM ou M Pyrol. Um comparativo entre os solventes Purisol, Selexol e Fluor demonstram que Purisol apresenta uma maior afinidade e seletividade para gases ácidos, incluindo o  $\text{CO}_2$ , sendo, o mais volátil (MANNING, 1991).

As vantagens, em qualquer dos processos, incluem uma boa seletividade na solubilização do  $\text{CO}_2$  em detrimento do  $\text{H}_2\text{S}$  eventualmente presente no gás natural, o que permite remoção considerável do  $\text{CO}_2$  mesmo em gases em que há presença de  $\text{H}_2\text{S}$ . Em contrapartida, quando há presença de hidrocarbonetos pesados ( $\text{C}_4^+$ ), estes são também absorvidos pelo solvente, reduzindo a eficiência de remoção do  $\text{CO}_2$  (GADELHA, 2013).

Para a autora Gadelha (2013), a absorção física tem como vantagem o uso de solventes de menor impacto ambiental, geralmente biodegradáveis, de baixa toxicidade ao contato humano e não-explosivos. Tratam-se de solventes de maior custo em comparação com os químicos, porém requerem pouca ou nenhuma energia para recuperação do solvente, uma vez que esta ocorre a temperatura próxima a ambiente por simples expansão do solvente no vaso flash. Estes são aplicáveis somente quando a pressão parcial do gás a ser removido na corrente de entrada é alta e, diferentemente dos processos de absorção química, podem ser utilizados tanto antes quanto após a etapa de desidratação do gás, sendo inclusive promotores da remoção de umidade do mesmo (RUFFORD et al, 2019).

Existem ainda processos que mesclam absorção química com física, como o Sulfinol da Shell, que utiliza um solvente composto de diisopropanolamina (30 a 45%) metildietanolamina (MDEA), sulfolano (40 a 60%) e água (5 a 15%). Em comparação com o processo físico, Sulfinol pode atingir menores concentrações de gases ácidos no produto e tende a menores taxas de absorção de hidrocarbonetos pesados. Em comparação a absorção química, este método requer menor consumo energético na recuperação do solvente e apresenta menor tendência a corrosão do sistema (SULFINOL, 2019).

## 2.2 REMOÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO POR ADSORÇÃO

Processos de separação de gases por adsorção utilizam-se de leitos recheados com materiais sólidos que adsorvem seletivamente um gás em detrimento do outro na superfície do sólido. Tais processos requerem pelo menos dois leitos em paralelo que atuem alternadamente



em uma etapa de adsorção até a saturação do leito e a outra etapa de regeneração, na qual um gás previamente tratado circulará pelo leito, reabsorvendo o gás impregnado, preparando-o para uma próxima etapa de adsorção.

O princípio de adsorção preferencial de um gás em detrimento de outro na mistura gasosa ocorre pelos seguintes mecanismos, conforme demonstra Santos (2014):

- i) Diferença de interação entre o gás adsorbato e a superfície do adsorvente quando o sistema atinge o equilíbrio;
- ii) Diferenças de tamanho/formato entre os gases na mistura, facilitando a adsorção preferencial de um nos poros do adsorvente, em detrimento do outro, de maior tamanho ou formato que inviabilize sua entrada no poro;
- iii) Melhor característica cinética de difusão pelos poros do adsorvente do gás adsorbato.

Apesar de existirem mais de trinta materiais adsorptivos já estudados para os mecanismos de separação entre  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  e pelo menos quatro processos industriais utilizando mecanismos de adsorção patenteados e em uso (RUFFORD et al, 2012), considera-se inviável a aplicação destes para grandes vazões de gás e grandes concentrações de  $\text{CO}_2$ , especialmente em ambiente offshore, dado o footprint do sistema, gerado especialmente pelas grandes quantidades mássicas de adsorvente para se atingir a eficiência desejada, gerando módulos de peso elevado (REIS, 2017).

### 2.3 REMOÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO POR CENTRIFUGAÇÃO

As centrifugas a gás vem sendo estudadas para separação de  $\text{CO}_2$  em correntes cujo percentual deste componente é alto, dado que o princípio de separação neste processo é a diferença de peso molecular entre os componentes, o que ocorre entre o  $\text{CH}_4$  (16 g/mol) e  $\text{CO}_2$  (44 g/mol). Não são encontrados, entretanto, na literatura ou na indústria, patentes de processos e equipamentos aplicáveis para processamento de gás natural, possivelmente devido aos custos de implantação e operação elevados em comparação a tecnologias já consolidadas (NASCIMENTO, 2012).

Em relação a destilação a baixa temperatura, seu uso para separação de gases baseia-se na diferença de pressão de vapor entre os componentes, apresenta-se como uma boa possibilidade para separação  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , cuja volatilidade relativa  $K_{\text{CH}_4}/K_{\text{CO}_2}$  é de 5:1.



Dentre os desafios do processo, incluem-se a formação de CO<sub>2</sub> sólido (gelo-seco) e a formação de azeótropo entre o CO<sub>2</sub> e etano (SANTOS, 2014). O processo mais amplamente utilizado para solução destes problemas é o Ryan/Holmes, que adiciona hidrocarbonetos mais pesados a mistura, alterando suas propriedades. Existem ainda o Cool Energy Criocell e o CFZ™, patenteado pela Exxon Mobil, que utiliza apenas uma torre de destilação, gerando uma corrente líquida rica em CO<sub>2</sub> e uma corrente de topo rica em metano (VALENCIA, 2008; VALENCIA, 2012).

#### 2.4 REMOÇÃO DE DIOXIDO DE CARBONO POR PERMEAÇÃO COM MEMBRANAS

O uso de membranas para a separação de gases iniciou-se nos anos 80 com instalações para separação de hidrogênio e, desde então, a aplicabilidade da mesma para outras separações, incluindo a separação de CO<sub>2</sub> do gás natural, que fez com que se desenvolvessem uma série de materiais, bem como configurações estruturais e de modulação dos sistemas. Marcos no desenvolvimento e aplicação de membranas para separação de CO<sub>2</sub> incluem a primeira planta de membranas em espiral, compostas de acetato de celulose, instalada em 1983 pela Cynara. Posteriormente, as primeiras membranas em configuração de fibra oca, compostas de poliimida, foram instaladas pela Medal, em 1994. A maior planta de membranas de acetato de celulose foi instalada, em 1995, pela UOP, no Paquistão e, posteriormente, ampliada em 2008 (BERNARDO E CLARIZIA, 2013).

Segundo Crivellari (2016), as unidades offshore do pré-sal já se utilizam de tecnologias de membranas para remoção de CO<sub>2</sub> do gás, sendo três delas operadas com membranas da Honeywell (UOP). Outras unidades mais recentes utilizam-se de membranas de fibra oca em acetato de celulose da Cynara (PUMPING, 2013). Membranas podem ser categorizadas segundo uma série de características. Pode-se citar inicialmente a classificação entre membranas porosas e densas. Nas primeiras, a seletividade aos componentes dependerá do tamanho do poro da membrana e do tamanho das moléculas a serem separadas (CRIVELLARI, 2016). A transferência de um lado ao outro ocorre pela passagem direta de determinado componente através dos poros da membrana. Membranas densas, por sua vez, realizam separação através de mecanismos de solução-difusão e são as mais amplamente utilizadas industrialmente para separação gasosa (RUFFORD et al, 2016). O mecanismo de

transporte que rege a separação por membranas pode ser descrito por uma série de etapas que são, segundo Kohl (1997):

- a) adsorção do gás na superfície da membrana;
- b) dissolução no gás na membrana;
- c) difusão do gás através da membrana;
- d) liberação do gás na superfície oposta e
- e) dessorção do gás na superfície oposta.

Os materiais poliméricos podem ser distintos em duas categorias: vítreos e elastoméricos. Polímeros vítreos são rígidos e operam abaixo da sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A permeabilidade do gás por esse material (Tabela 2) é determinada pelo diâmetro cinético dos gases, ou seja, quanto maior o diâmetro cinético, menor a sua permeabilidade. Os polímeros elastoméricos, por sua vez, são flexíveis e leves, sua operação ocorre acima da  $T_g$ , possuem características opostas aos vítreos, ou seja, apresentam alta mobilidade segmental das cadeias e tempo de relaxação baixo.

Tabela 2 – Permeabilidade (em Barrer) medidas para gases puros, na temperatura dada, para diversos polímeros.

(continua)

Componente	Polímeros Elastômeros		Polímeros Vítreos		
	Silicone a 25 °C	Borracha natural a 30 °C	Acetato de Celulose a 25 °C	Polissulfona 35 °C	Poliimida (UBE industries) a 60 °C
H <sub>2</sub>	550	41	23	14	50
He	300	31	33	13	40
O <sub>2</sub>	500	23	1,6	1,4	3
N <sub>2</sub>	250	9,4	0,33	0,25	0,6
CO <sub>2</sub>	2700	153	10	5,6	13
Metano	600	30	0,36	0,25	0,4
Etano	2100	-	0,20	-	0,08
Propano	3400	168	0,13	-	0,015
Butano	7500	-	0,10	-	-

Fonte: Crivellari (2016).

A seletividade de permeação de gases em relação ao metano, principal componente do gás natural, estão apresentados na tabela 3. Seletividades muito altas ou muito baixas

indicam alto potencial de separação para os componentes, enquanto seletividades iguais ou próximas a 1 indicam inviabilidade de aplicação do material na mesma.

Tabela 3 – Seletividade para separação de impurezas do gás natural e materiais tipicamente utilizados.

Componente	Categoria do polímero geralmente usado	Polímero geralmente usado	Seletividade típica em relação ao metano
CO <sub>2</sub>	Vítreo	Acetato de celulose, poliimida	10 - 20
H <sub>2</sub> S	Elastomérico	Copolímero de éter-amida	20 - 40
Nitrogênio	Vítreo	Poliimida, polímeros perfluorados	2 - 3
H <sub>2</sub> O	Vítreo ou elastomérico	Diversos polímeros	> 200
Butano	Elastomérico	Elastômero de silicone	7 - 10

Fonte: Crivellari (2016).

Nota-se que a eficiência da membrana é afetada pela pressão parcial do componente a ser separado na corrente gasosa, a qual depende da pressão de entrada da corrente e da fração molar do gás na mesma. A diferença entre os potenciais químicos em ambos os lados da membrana é a força motriz para a transferência. Outros fatores operacionais afetam diretamente a permeação pela membrana e seus efeitos são explicitados por Kohl e Nielsen (1997) na Tabela 4.

Tabela 4 – Sensibilidade do processo a fatores operacionais.

Variação	Efeito
Aumento do dp	Aumento na vazão do permeado; diminuição da concentração do componente mais permeável (geralmente CO <sub>2</sub> ) no permeado
Aumento da vazão de alimentação	Diminui a porcentagem de recuperação do CO <sub>2</sub> como permeado e diminui a pureza de retentado, apesar de aumentar a pureza do permeado
Diminuição da vazão de alimentação	Diminui a eficiência de separação (abaixo de um valor crítico)
Aumento da temperatura	Aumenta a maioria das permeabilidades em torno de 10-15%/10°C
Aumento da área de permeação	Aumento da pureza do retentado
Diminuição da área de permeação	Aumento da pureza do permeado

Fonte: Kohl e Nielsen (1997).

Quanto a configuração das membranas, dentre as modulações em quadros e placas, espiralada e fibra oca, destacam-se nas aplicações offshore as de fibra oca, especialmente

devido a possibilidade de maiores áreas de contato gás/membrana por unidade de volume, o que conseqüentemente tende a aumentar a eficiência de separação enquanto reduz-se o *footprint* requerido para atingir-se a especificação do gás. Enquanto membranas em configuração espiralada atingem a faixa de 300 a 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, membranas em fibra oca podem atingir entre 600 e 1200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> em cada unidade capilar, chegando a até 30000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> por fibra (PINTO; ARAUJO; MEDEIROS, 2009).

Membranas de configuração tradicional de placas atingem um máximo de 400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. Kohl e Nielsen (1997) afirmam que a complexidade na fabricação de membranas em fibra oca reduz a variedade de materiais passíveis de serem dispostos nessa configuração e membranas em espiral tendem a apresentar maiores taxas de permeação, compensando a menor área de contato em relação as de fibra oca para apresentar a mesma eficiência por área ocupada. Outros comparativos entre membranas de fibra oca e espiral são apresentados por Grava (2013, apud ROCHA, 2015), na Tabela 5, onde o indicador em verde representa a configuração que possui vantagem em cada parâmetro analisado (ROCHA, 2015).

Tabela 5 – Comparação dos tipos de membrana.

Parâmetro	Fibra Oca	Espiralada
Resistencia a pressão	↓	↑
Tolerância a condensação de líquidos	↑	↓
Superaquecimento do gás	↓	↑
Inspeção/Manutenção	↓	↑
Área Ocupada	↓	↑
Custo de Instalação (CAPEX)	↑	↓
Custo de Operação (OPEX)	↓	↑

Fonte: Rocha (2015).

Observa-se que, devido a maior complexidade na fabricação de estruturas de membranas em fibra oca, estas apresentam um custo inicial mais elevado em comparação com as em espiral. Com o tempo de operação, porém, este custo tende a ser compensado dada a menor necessidade de manutenção, menor requerimento de intervenção manual na operação



(reduzida quantidade de partes móveis no sistema) e, portanto, menor custo também com empregados fixos. Além disso, membranas de fibra oca tem uma vida útil elevada, requerendo troca completa dos elementos internos da membrana em intervalos que podem ser de até sete anos (SCHLUMBERGER, 2019) e dependerão principalmente da forma de operação das mesmas, qualidade do gás de alimentação (impurezas, umidade) e ocorrência de paradas de emergência, que submetem as membranas a condições transientes de pressão e temperatura. Conforme LAVEZO (2006), a maioria dos processos industriais utiliza-se de membranas de fibra oca devido aos seus baixos custos de produção.

Para ROCHA (2015), o projeto de uma membrana para remoção de CO<sub>2</sub> deve levar em conta os seguintes fatores:

- i) A seletividade e permeabilidade da membrana;
- ii) A concentração de CO<sub>2</sub> no gás;
- iii) O preço do gás natural;
- iv) A localização da planta.

Rufford et al (2012) complementam esta lista com outros fatores:

- i) Volume de gás a ser processado;
- ii) Condição de pressão e temperatura do gás de alimentação;
- iii) Concentração de contaminantes na corrente de alimentação;
- iv) A pureza requerida para as correntes;
- v) Número de estágios necessários.

Em relação ao número de estágios, a configuração mais simples considera apenas um estágio de separação. Quando se deseja obter um permeado mais puro, ou seja, mais concentrado em CO<sub>2</sub> e com menor perda de hidrocarbonetos na corrente que será reinjetada no poço, faz-se necessário utilizar mais estágios em série. Para tal configuração, re-compressores do gás permeado se farão necessários, o que elevará o espaço e peso ocupado pela planta de permeação na unidade, bem como consumo energético da mesma (ROCHA, 2015). O autor ainda estima que 10% a 15% do metano na corrente de alimentação seja perdida para o permeado a cada estágio, enquanto que Yang et al. (2009 apud ROCHA, 2015) estimam um consumo energético de 107,5 kJ por m<sup>3</sup> do gás de alimentação. Estes autores afirmam ainda que processos com membranas, com até dois estágios de separação, ainda consomem menos energia que um mesmo processo utilizando aminas.

Rocha (2015) afirma ainda que nas instalações de produção de petróleo *offshore* do pré-sal da Bacia de Santos atualmente em operação, os projetistas optaram por apenas um estágio de membrana, reduzindo assim o custo de investimento e principalmente o de operação. Um dos maiores desafios em relação as membranas se observam na proporcionalidade inversa entre os valores de permeabilidade em relação ao CO<sub>2</sub> e seletividade de permeação deste em relação ao metano. Encontrar materiais ou configurações que permitam atingir-se a especificação do gás tratado sem, todavia, incorrer em significativas perdas de metano para o gás permeado tem sido razão para diversas pesquisas.

Observou-se que, enquanto a solubilidade em polímeros é constante, os coeficientes de difusividade variam significativamente conforme o tratamento dado ao material. Intuitivamente, materiais com os maiores coeficientes de difusão possuem uma maior abertura de poros, o que faz com que percam em seletividade. O conceito de limite superior foi revisado por Robeson (1991) para levar em conta os recentes desenvolvimentos e novos materiais lançados, demonstrando que os avanços nas pesquisas elevaram a curva limite para novos patamares. Alcheikhhamdon (2017) aborda a permeabilidade de diversos materiais poliméricos para o CO<sub>2</sub> (em Barrer, ou 10<sup>-10</sup>cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>\*cm/cm<sup>2</sup>\*s\*cmHg) e a seletividade dos mesmos em relação ao metano, conforme pode ser visto na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados de permeabilidade e seletividade de CO<sub>2</sub> em materiais poliméricos.

(continua)

Membrana Polimérica	Permeabilidade P <sub>CO<sub>2</sub></sub> (Barrer)	Seletividade α <sub>CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub></sub>
<i>PVSH doped polyaniline</i>	0,029	2200
<i>Polypyrrole 6FDA/PMDA (25/75)-TAB</i>	3,13	140
<i>Polyimide TADATO/DSDA (1/1)-DDBT</i>	45	60
<i>Poly(diphenyl acetylene) 3a</i>	110	47,8
<i>Polyimide 6FDA-TMPDA/DAT (1:1)</i>	130,2	38,9
<i>Polyimide 6FDA-TMPDA/DAT (3:1)</i>	187,6	33,9
<i>Polyimide PI-5</i>	190	33,9
<i>Poly(diphenyl acetylene) 3e</i>	290	31,5
<i>Poly(diphenyl acetylene) 3f</i>	330	27,5
<i>Polyimide 6FDA-TMPDA</i>	555,7	22,7
<i>Polyimide 6FDA-durene</i>	677,8	20,18

(continua)

Membrana Polimérica	Permeabilidade P <sub>CO2</sub> (Barrer)	Seletividade $\alpha_{CO_2/CH_4}$
<i>6FDA-based polyimide (8)</i>	958	24
<i>PIM-7</i>	1100	17,7
<i>PIM-1</i>	2300	18,4
<i>PTMSP</i>	19.000	4,42
<i>PTMSP</i>	29.000	4,46

Fonte: Alcheikhhamdon (2017).

A evolução das pesquisas no estudo de novos materiais para separação de gases demonstrada pela revisão do estudo de Robeson (2008) se confronta com uma evolução muito menos acelerada na consolidação da aplicabilidade industrial de tais materiais. A Tabela 7, apresentada por Lavezo (2006), mostra as principais tecnologias utilizadas industrialmente e o mercado que as mesmas movimentam.

Tabela 7 – Principais mercados da separação de gases e produtores de sistemas de membranas.

Indústria	Principal material usado na membrana	Tipo de módulo	Mercados principais/vendas anuais calculadas
Kvaerner	Acetato de Celulose	Espiral	Principalmente separação de gás natural US\$ 30 milhões/ano.
Separex (UOP)	Acetato de Celulose	Espiral	
Cynara (Natco)	Acetato de Celulose	Fibra Oca	

Fonte: Lavezo (2006).

Das três membranas industriais apresentadas, apenas duas são utilizadas em facilidades de exploração do pré-sal para separação do CO<sub>2</sub> do gás natural, a Separex da UOP e a Cynara, propriedade da Cameron (LAVEZO, 2006). O autor também menciona que não somente permeabilidade e seletividade são fatores a serem levados em conta para produção da membrana. Além destes, inclui-se a habilidade para tornar-se estável e fina, produzindo estruturas de baixo custo que podem ser empacotadas em módulos de alta área superficial.

Para Robeson (1991 apud LAVEZO, 2006), as tentativas em reduzir o custo das membranas não alteram o custo total da planta de separação de gases e muitas pesquisas acadêmicas visam a produção de membranas muito seletivas, porém com baixa permeabilidade e não se apresentam como as melhores soluções para separação industrial de



gases. Para Silva (2015), a dificuldade de produção de membranas que apresentem altas permeabilidades para o CO<sub>2</sub> e alta seletividade para CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ainda permanece. A autora afirma que, em relação ao limite superior de Robeson, em um intervalo de dezoito anos, a linha de compensação avançou pouco, o que comprova a necessidade de mais estudos relacionados ao desenvolvimento e aprimoramento da técnica.

Apesar de o acetato de celulose ser o polímero de maior aplicabilidade industrial, atualmente, outros dois materiais merecem destaque nas separações CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, sendo eles as membranas baseadas em poliimidas e em fluoropolímeros (ALCHEIKHHAMDON, 2017). O acetato de celulose é, desde a sua invenção nos anos oitenta, até os dias atuais, o material mais utilizado para aplicação em membranas (aproximadamente 80% das aplicações comerciais), sendo as marcas comerciais Separex (UOP) e Cynara (Schlumberger) as de maior fatia do mercado. Em comparação, enquanto Separex trata-se de uma membrana espiral, Cynara constitui-se de membrana de triacetato de celulose configurada em fibra oca, o que lhe traz vantagens em relação ao *footprint* e, conseqüentemente, faz com que se torne uma opção mais atrativa para unidades *offshore*, em comparação com a membrana em espiral. Enquanto membranas Separex são projetadas para faixas de operação entre 27 a 110 bar e apresentam um tempo de *downtime* avaliado em <0.5% em unidades previamente instaladas (ALCHEIKHHAMDON, 2017) membranas Cynara operam gases com conteúdo de gases ácidos entre 5 a 95% v/v com boa resistência a plastificação.

Uma nova versão da Cynara, denominada Semple, foi desenvolvida especialmente com foco em remoção de CO<sub>2</sub> para unidades midstream de processamento de gás com foco em reinjeção do gás rico em CO<sub>2</sub> no poço para recuperação avançada de óleo (EOR) (ALCHEIKHHAMDON, 2017). Membranas Cynara Semple foram desenvolvidas para operar a altas pressões (até 70 bar) com uma faixa de concentração de CO<sub>2</sub> na alimentação entre 5% a 30%. É reportado um comparativo entre Cynara Semple e unidades de remoção com amina, onde Cynara Semple oferece uma redução em CAPEX e OPEX de até 30% quando comparado com unidades de absorção química (SCHLUMBERGER, 2018). Segundo o autor mencionado anteriormente, membranas em poliimidas foram desenvolvidas nos anos noventa, ao observar-se melhores resultados experimentais de permeabilidade e seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em comparação com as já existentes membranas em acetato. A aplicação industrial das mesmas mostrou resultados piores do que os esperados, especialmente em correntes gasosas com alto conteúdo de gases ácidos e umidade. As membranas em poliimida mais utilizadas

atualmente são da MEDAL, propriedade da Air Liquide. A Air Liquide sugere como pré-tratamento para membranas em poliimida, a remoção de umidade e particulados em filtro coalescedor e passagem por membrana de polieteretercetona.

A fim de melhorar as propriedades e resistência de membranas em poliimida, foram desenvolvidas soluções como o *crosslinking* do polímero, que corresponde a reticulação, ou seja, a criação de ligações covalentes entre cadeias lineares, formando uma rede tridimensional, a fim de tornar o material mais robusto. Quando este método foi aplicado a poliimidadas, observou-se um aumento na capacidade de sorção de gases em comparação com o polímero original. Além de técnicas de *crosslinking*, a fluoração, com objetivos de aumentar a hidrofobicidade do material e, por consequência, a resistência a umidade, também foi testada com bons resultados (ALCHEIKHHAMDON, 2017).

Em comparação, a Tabela 8 apresenta os valores de permeabilidade e seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para as quatro membranas comerciais disponíveis.

Tabela 8 – Permeabilidade e Seletividade de membranas comerciais.

Membrana/Fabricante	Permeabilidade CO <sub>2</sub> (Barrer)	Seletividade CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Seperex / UOP	6	12-15
Cynara / Natco (Schlumberger)	6	12-15
Medal / Air Liquide	11.5	20-25
Z-Top / MTR Inc.	150+	6,5

Fonte: Alcheikhhamdon (2017).

Enquanto membranas poliméricas são extensivamente estudadas e utilizadas na separação industrial de gases, membranas inorgânicas foram foco de pesquisa por algum tempo por demonstrarem potencial aplicabilidade na separação de gases. Mohshim et al. (2012) apontam que membranas exclusivamente inorgânicas não atendem as performances necessárias para aplicabilidade na separação industrial e apontam recentes estudos com membranas de matriz mista como uma perspectiva promissora. Membranas de matriz mista (MMM) são fabricações de membranas contendo dupla camada: uma interna, geralmente inorgânica, que confere resistência mecânica e não interfere na permeação do gás, e outra camada polimérica responsável pela sorção-difusão dos gases (MOHSIM, 2013).



### 3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A grande quantidade de pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos materiais e configurações de membranas para utilização na separação de componentes ácidos do gás natural, mais especificamente do dióxido de carbono, evidenciam que os avanços ocorrem em direção a busca de tecnologias mais limpas e eficientes, com menor geração de resíduos, especialmente os tóxicos, e que requeiram menor dispêndio energético.

A seleção da tecnologia a ser utilizada nas plantas de processamento *offshore* exige que seja levado em consideração o peso e a área ocupada pelos equipamentos, uma das principais razões pelas quais o uso de membranas se destaca em detrimento das tradicionais tecnologias de absorção e adsorção, e também de outras tecnologias inovadoras. Além desta razão, salienta-se a ausência de partes móveis e equipamentos rotativos, o que os torna sistemas quase independentes de operações manuais e com baixa probabilidade de falhas e paradas de manutenção.

A otimização dos parâmetros operacionais e melhoria da vida útil dos elementos tem sido o foco das pesquisas mais recentes, tanto através da investigação mais detalhada dos fenômenos de deterioração, quanto na busca por combinações e modificações químicas nos materiais que aumentem a resistência a tais fenômenos, sem que a eficiência de separação seja reduzida.

Com a busca constante pela redução do custo de produção do gás natural é importante que as pesquisas futuras continuem buscando a obtenção de novos materiais e a otimização dos materiais existentes e que formas comerciais dos mesmos estejam disponíveis para a indústria a preços competitivos e com alta qualidade de fabricação.

O potencial do pré-sal brasileiro para produção de gás natural de qualidade só poderá ser completamente explorado se houverem tecnologias competitivas e, portanto, investimentos em pesquisa nesta área seguem sendo necessários.

### REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 16, de 17 de junho de 2008. **Resolução Anp N° 16**: DOU 18.6.2008. Disponível em: <http://www.scgas.com.br/uploads/editores/20100720165420.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2010.



AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Portaria nº 249, de 01 de novembro de 2000. **Portaria Anp Nº 249**: Aprova o Regulamento Técnico de Queimas e Perdas de Petróleo e Gás Natural, que dispõe sobre as questões relacionadas com as queimas em flares e as perdas de gás natural. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/2000/novembro&item=panp-249--2000&export=pdf>. Acesso em: 01 jul. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. 2019, p. 34. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/2019-05-boletim.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Gás Natural**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/gas-natural>. Acesso em: 01 jul. 2019.

ALCHEIKHHAMDON, Yousif; HOORFAR, Mina. Natural gas purification from acid gases using membranes: A review of the history, features, techno-commercial challenges, and process intensification of commercial membranes. **Chemical Engineering And Processing - Process Intensification**, [s.l.], v. 120, p. 105-113, out. 2017. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.009>. Acesso em: 01 jul. 2019.

BERNARDO, Paola; CLARIZIA, Gabriele. 30 years of membrane technology for gas separation. **Chemical Engineering Transactions**, [s.l.], v. 32, p.1999-2004, maio 2013. AIDIC: Italian Association of Chemical Engineering. Disponível em: <https://www.aidic.it/cet/13/32/334.pdf>. Acesso em: 01 jul. 2019.

CAVENATI, Simone. **Separação de misturas CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por Processos Adsorptivos**. 2005. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2005. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12021/2/Texto%20integral.pdf>. Acesso em: 10 jul. 2019.

CRIVELLARI, Gabriel Pereira. **Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para separação de CO<sub>2</sub> de gás natural**. 2016. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-14032017-144238/publico/GabrielPereiraCrivellariOrig16.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2019.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Produção de Petróleo e Gás Natural**: Previsão de Produção de Petróleo. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao->. Acesso em: 01 jul. 2019.

GADÊLHA, Tatiana Salviano. **Análise de Tecnologias de Remoção de CO<sub>2</sub> do Gás Natural: uma Comparação Técnico-Econômica de Absorção, Membranas e Híbridos**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro,



2013. Disponível em: <http://www.h2cin.org.br/download/tecnologias-de-remocao-de-co2-de-gas-natural.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2019.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Gás do Pré-Sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas**. Cooperação UFRJ, março de 2017. Disponível em:

[https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017\\_TD\\_Gas\\_do\\_Pre\\_Sal\\_Oportunidades\\_Desafios\\_e\\_Perspectivas-1.pdf](https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf). Acesso em: 11 jun. 2019.

KOHL, Arthur L.; NIELSEN, Richard B.. **Gas Purification: Handbook**. 5. ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1997. 1414 p.

LABORATORY, National Energy Technical. **SULFINOL**. Disponível em: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/sulfinol>. Acesso em: 01 jul. 2019.

LAVEZO, Ana Elisa. **Estudo da minimização de custo de um processo de separação de misturas gasosas multicomponentes através de membrana de fibra oca**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006. Disponível em: [http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266178/1/Lavezo\\_AnaElisa\\_M.pdf](http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266178/1/Lavezo_AnaElisa_M.pdf). Acesso em: 12 jun. 2019.

LIQUIDE, Air (Org.). **Membrane solutions for natural gas treatment: Advanced technology for purification of natural gas and associated gas**. Disponível em: [https://www.airliquideadvancedseparations.com/sites/medal/files/2016/11/28/alas\\_ng\\_brochure\\_final.pdf](https://www.airliquideadvancedseparations.com/sites/medal/files/2016/11/28/alas_ng_brochure_final.pdf). Acesso em: 02 jul. 2019.

LINDE. **Rectisol® wash**. Disponível em: [https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen\\_and\\_synthesis\\_gas\\_plants/gas\\_processing/rectisol\\_wash/](https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_processing/rectisol_wash/). Acesso em: 29 jul. 2019.

MANNING, Francis S.; THOMPSON, Richard E.. **Oilfield processing of petroleum: VOLUME ONE: NATURAL GAS**. Oklahoma: Pennwell Publishing Company, 1991. 422 p.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural: Destaques de abril de 2019**. 2019a. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/documents/1138769/0/Boletim\\_Gas\\_Natural\\_nr\\_146\\_ABR\\_19.pdf/897e2f37-16e2-4322-bbe8-8820d506540b](http://www.mme.gov.br/documents/1138769/0/Boletim_Gas_Natural_nr_146_ABR_19.pdf/897e2f37-16e2-4322-bbe8-8820d506540b). Acesso em: 01 jul. 2019.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **MME realiza seminário sobre “Novo Mercado de Gás Natural e sua Integração na Matriz Energética”**. 2019b. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset\\_publisher/32hLrOzMKwWb/content](http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content). Acesso em: 25 abr. 2019.

MOHSHIM, Dzeti Farhah et al. Latest Development on Membrane Fabrication for Natural Gas Purification: A Review. **Journal Of Engineering**, [s.l.], v. 2013, p.1-7, 2013. Hindawi Limited. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/je/2013/101746/>. Acesso em: 26 abr. 2019.

NASCIMENTO, Juliana Teixeira do. **Avaliação Técnico-Econômica de Ultracentrifugas a Gás para Remoção de CO<sub>2</sub> em Poços do Pré-Sal**. 2012. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: [www.tpqb.eq.ufrj.br > download > remocao-de-CO<sub>2</sub>-em-pocos-do-pre-sal.pdf](http://www.tpqb.eq.ufrj.br/download/remocao-de-CO2-em-pocos-do-pre-sal.pdf). Acesso em: 11 jun. 2019.

PINTO, Diego di Domenico; ARAUJO, Ofélia de Queiroz Fernandes; MEDEIROS, José Luiz de. **Curso de Membranas: Módulo I: Conceitos Básicos**. 2009. Disponível em: [www.h2cin.org.br > download > h2cin-apostila-de-membranas](http://www.h2cin.org.br/download/h2cin-apostila-de-membranas). Acesso em: 02 jul. 2019.

PUMPING, Upstream (Org.). **Cameron Awarded FPSO Process Equipment from SBM Offshore**. 2013. Disponível em: <http://www.upstreampumping.com/neDews/cameron-awarded-fpso-process-equipment-sbm-offshore>. Acesso em: 02 jul. 2019.

REIS, Alessandra de Carvalho. **Remoção de CO<sub>2</sub> de gás natural em plataforma offshore via otimização de trens de permeação em membranas, absorção química, absorção física e híbridos**. 2017. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: [http://tpqb.eq.ufrj.br/download/remocao-de-co<sub>2</sub>-de-gas-natural-em-plataforma-offshore-via-otimizacao-de-trens-de-permeacao.pdf](http://tpqb.eq.ufrj.br/download/remocao-de-co2-de-gas-natural-em-plataforma-offshore-via-otimizacao-de-trens-de-permeacao.pdf). Acesso em: 12 jun. 2019.

ROBESON, Lloyd M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 62, n. 2, p.165-185, out. 1991. Elsevier BV. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388\(91\)80060-j](http://dx.doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-j). Acesso em: 01 jul. 2019.

ROBESON, Lloyd M. The upper bound revisited. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 320, n. 1-2, p.390-400, jul. 2008. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030>. Acesso em: 01 jul. 2019.

ROCHA, Camila Campos Marin. **Análise Termodinâmica da Captura e Reinjeção de CO<sub>2</sub> no Processamento de Gás Natural em uma Instalação de Produção de Petróleo Offshore**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/26612/26612.PDF>. Acesso em: 30 jun. 2019.

RUFFORD, Te et al. The removal of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [s.l.], v. 94-95, p.123-154, set. 2012. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2012.06.016>. Acesso em: 01 jul. 2019.



SANTOS, Douglas Soares dos. **Análise Comparativa de Tecnologias de Separação de CO<sub>2</sub> no Processamento de Gás Natural**. 2014. Dissertação (Mestrado) - Curso de Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <http://www.h2cin.org.br/download/analise-de-tecnologias-de-separacao-de-co2-no-processamento-de-gas-natural.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2019.

SCHLUMBERGER (Org.). **Cynara Semple: High Pressure, Low Concentration Acid Gas Removal Membrane System**. Disponível em: <https://www.slb.com/-/media/files/osf/product-sheet/cynara-semble-ps>. Acesso em: 04 jul. 2019.

SCHLUMBERGER (Org.). **Cynara: Acid gas removal membrane systems**. Disponível em: <https://www.slb.com/-/media/files/osf/product-sheet/cynara-ps.ashx>. Acesso em: 03 jul. 2019.

SILVA, Elisângela Aparecida da. **Preparo e Caracterização de Membranas Isotrópicas de Matriz Mista contendo Nanotubo de Carbono de Parede Múltipla dispersos em Polidimetilsiloxano para utilização em Separação de Gases**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015. Disponível em: Acesso em: 02 ago. 2019.

UOP, Honeywell. **UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal**. Disponível em: <https://www.uop.com/?document=uop-selexol-technology-for-acid-gas-removal&download=1>. Acesso em: 01 ago. 2019.

VALENCIA, Jaime et al. The Controlled Freeze Zone Technology (TM) for the Development of Sour Gas Resources. **Spe International Production And Operations Conference & Exhibition**, [s.l.], p.23-27, 2012. Society of Petroleum Engineers. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/156944-MS>. Acesso em: 03 ago. 2019.

VALENCIA, Jaime; NORTHROP, Scott; MART, Chuck. Controlled Freeze Zone™ Technology for Enabling Processing of High CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Gas Reserves. **Proceedings Of International Petroleum Technology Conference**, [s.l.], p.110-117, dez. 2008. Society of Petroleum Engineers. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2523/iptc-12708-ms>. Acesso em: 03 ago. 2019.