



CCUS - Captação, Utilização e Armazenamento Geológico de Dióxido de Carbono

Gisela Marta Oliveira

Powering the Future – XXXI Jornadas de Engenharia Química
15 março 2018 – Instituto Superior Técnico

1. O problema

1 ton FF \rightarrow ~3.5 ton CO₂

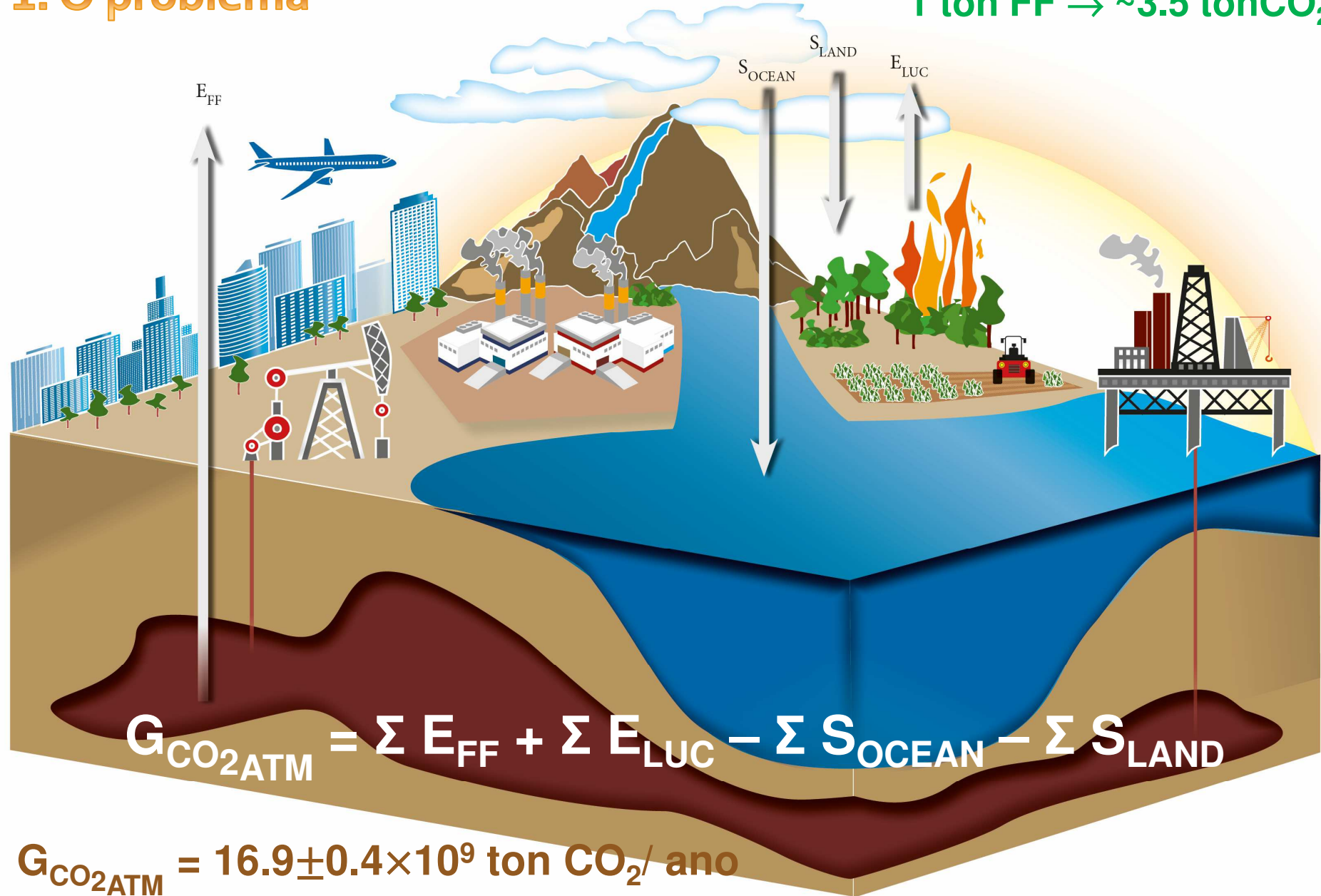


Diagrama baseado em *Global Carbon Budget 2016* (Le Quéré et al. 2016)

1. O problema



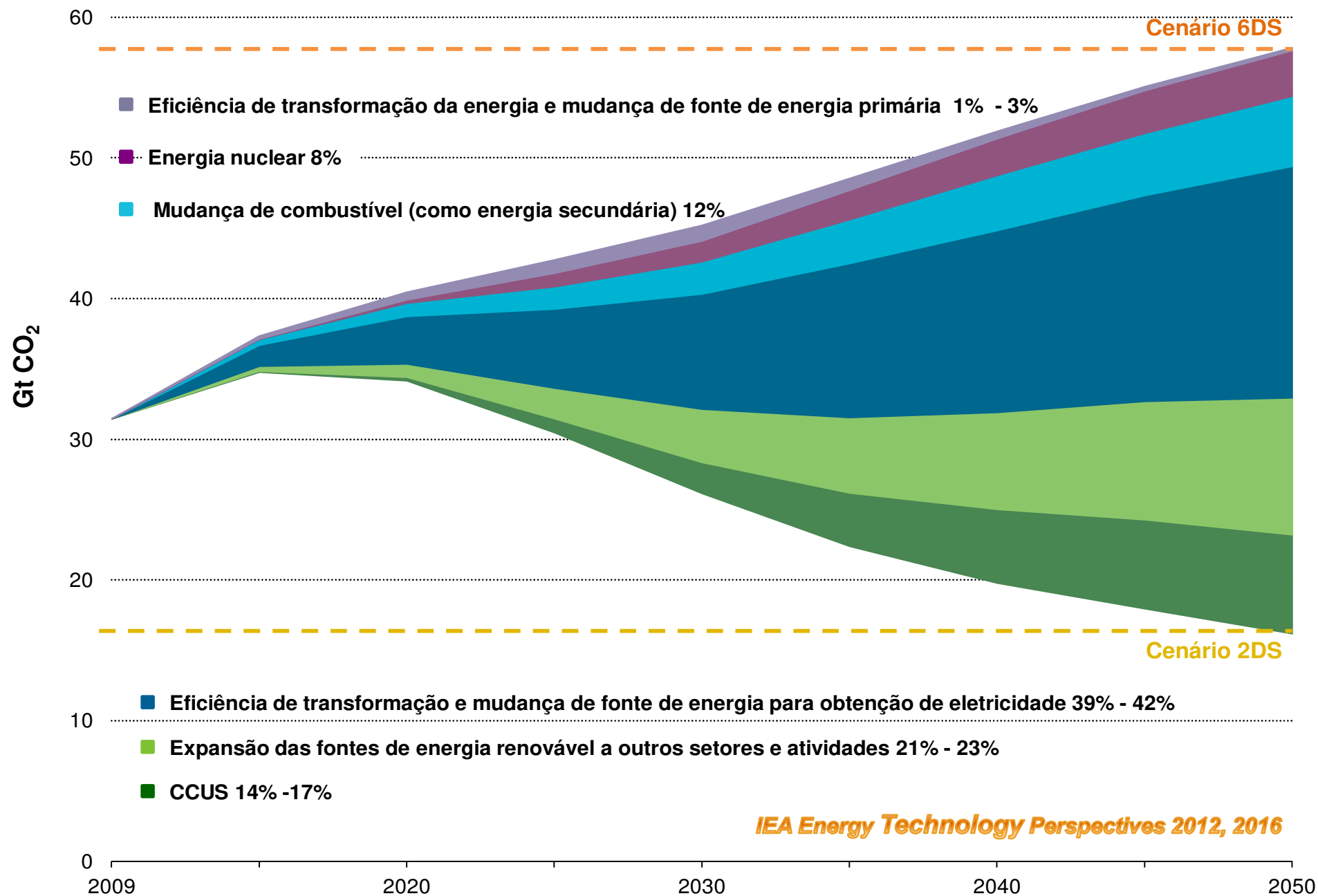
PARIS2015
UN CLIMATE CHANGE CONFERENCE



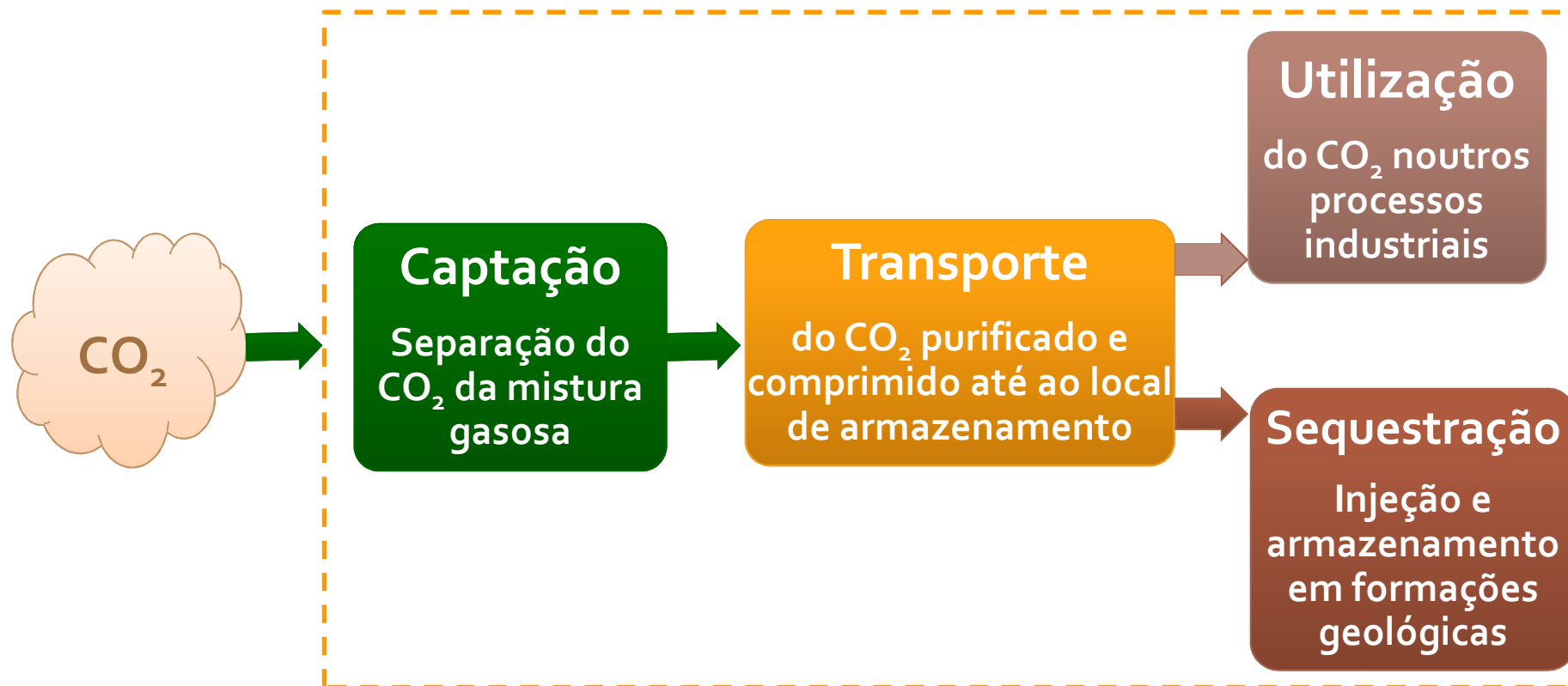
United Nations
Framework Convention on
Climate Change

Objetivo 2030: 40% redução GEE **Objetivo 2050: 80-95% redução GEE**

2. Soluções

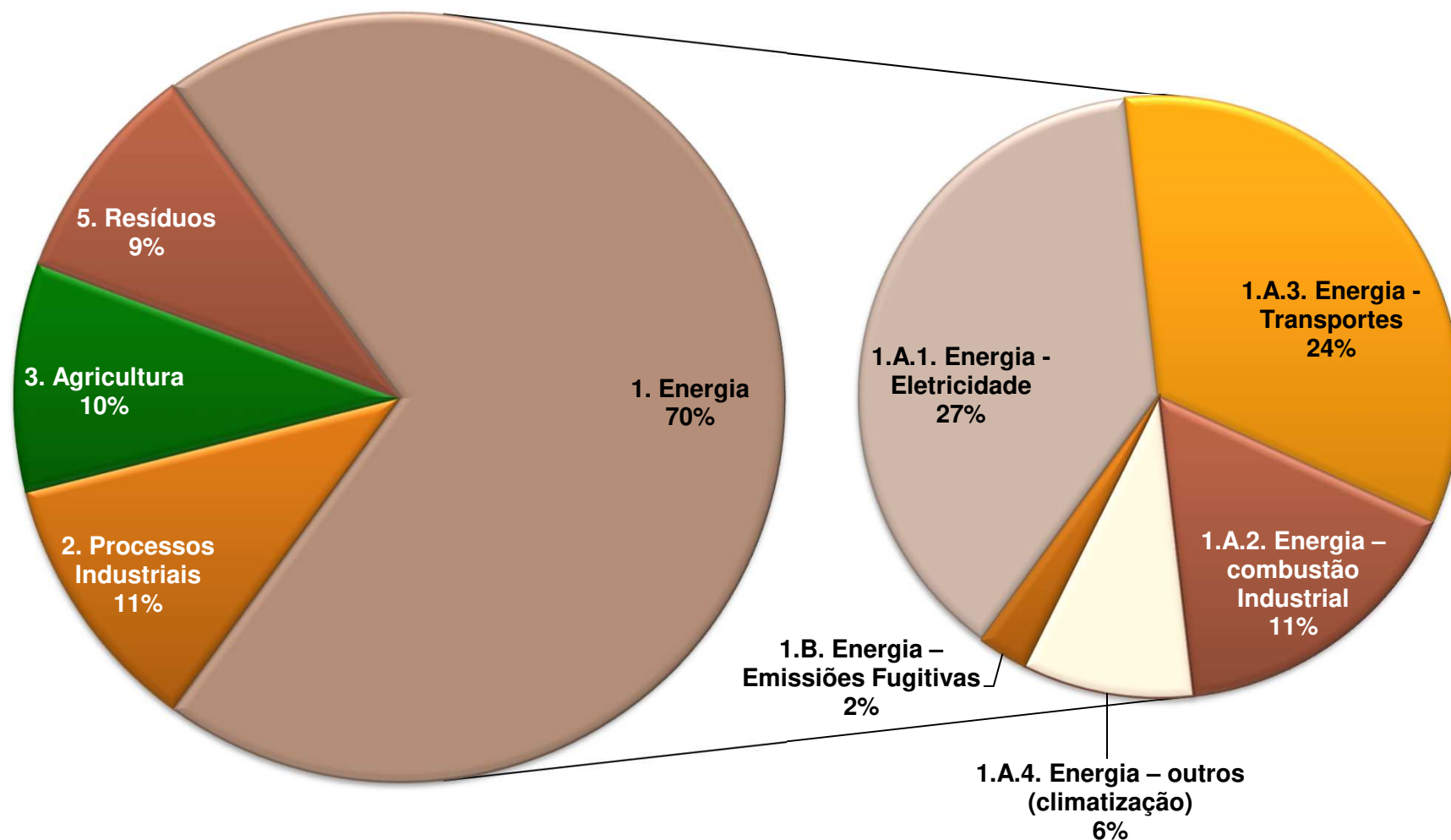


2.1. Soluções: CCUS - *Carbon Capture Utilization and Storage*



- **Diretiva CCS 2009/31/EC** sobre a sequestração geológica de CO_2
 - Normas Internacionais ISO/TC 265: 27912:2016, 27913:2016, 27914:2017, 27915:2017, 27917:2017, 27916, 27918-27921 (em curso)

3. CCUS em Portugal: distribuição de emissões em Portugal



Pereira, T. C., Seabra, T., et al 2017. Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases, 1990 - 2015. Submitted under the UNFCCC. *National Inventory Report (NIR) 2017*, Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, Portugal

3.1. Captação: emissões de grandes fontes industriais

Clinker & cimento 6 LPS $\sim 4,5 \times 10^6$ ton CO₂ \longrightarrow  ~9%

~ 830 Kg CO₂/ton cimento ; 14 % - 33 % CO₂

Pasta & papel 7 LPS $\sim 5,6 \times 10^6$ ton CO₂ \longrightarrow  ~12%

~375 Kg CO₂/ton pasta ; 15 % - 25 % CO₂

Termoelétricas

Carvão (PC) 2 LPS (Pêgo, Sines) $\sim 10 \times 10^6$ ton CO₂ \longrightarrow  ~20%

92 - 95 Kg CO₂/GJ energia final ; 12 % - 15 % CO₂

Gás natural (NGCC) 9 LPS $\sim 2,3 \times 10^6$ ton CO₂ \longrightarrow  ~5%

56 - 57 Kg CO₂/GJ energia final ; 3 % - 5 % CO₂

4. Captação de CO₂ - seleção de processos

ISO/TC 265: 27912 : 2016

Fonte CO₂

- Combustão
- Gasificação
- Outros processos industriais

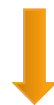
Mistura gasosa

CO₂ /N₂
CO₂ /H₂
CO₂ /CH₄
CO₂ /H₂O

Condições Mistura

- Pressão e caudal
- Concentração em CO₂
- Temperatura

- Maximização da eficiência de captação de CO₂
- Consumo mínimo de energia
- Adaptação da tecnologia ao processo



Minimização de custos

4. Captação de CO₂ - processos

Absorção



Air Liquide

Separação física

Solventes com
reação química

MTD Aminas



Cansolv SHELL



Sleipner, Statoil (BASF Oase purple)

- Cansolv ; ADIP[®]-X (SHELL)
- Siemens PostCap[™]
- FLUOR Econamine FG
- KM-CDR[®] (Mitsubishi)
- Aker Clean Carbon
- Alstom Chilled Ammonia
- Benfield[™] ; SELEXOL[™] (UOP)
- Rectisol[™] (Linde)



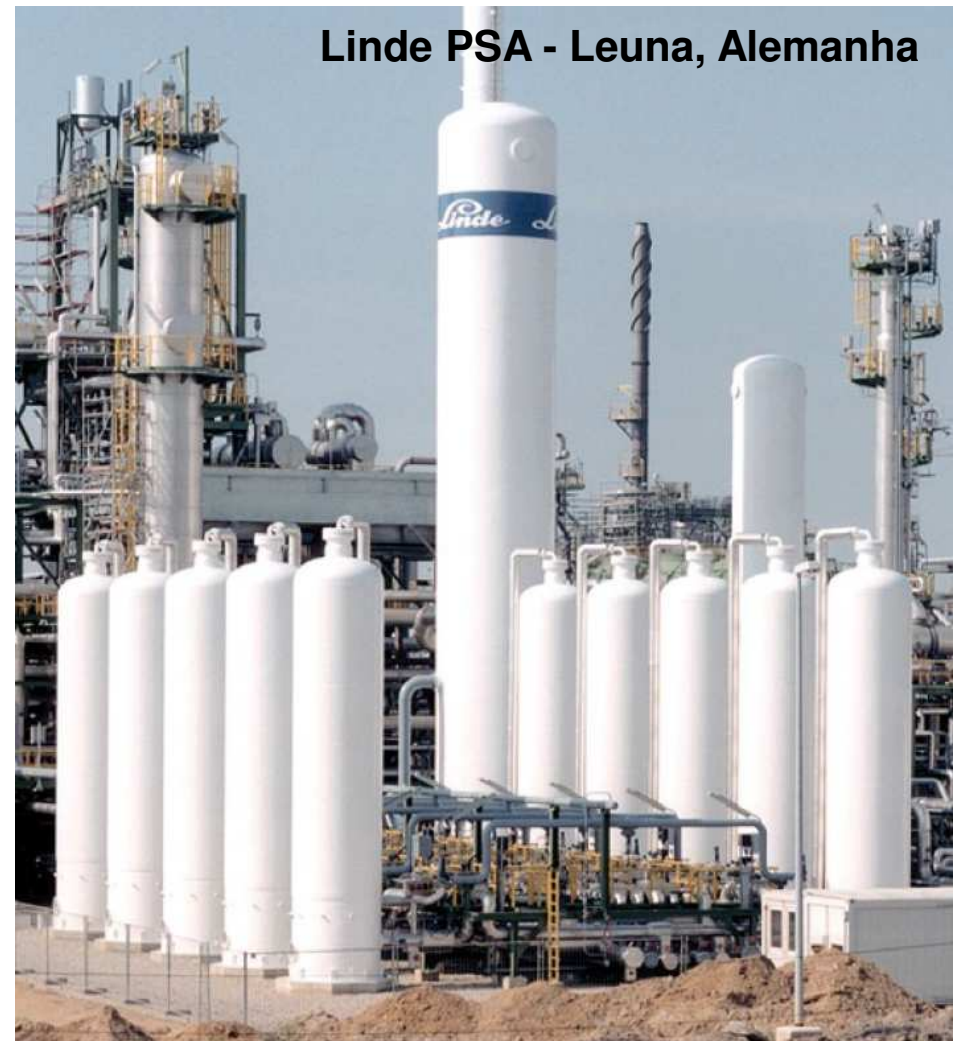
4. Captação de CO₂ - processos

Adsorção

- TSA
- ESA
- PSA /VSA
- TPSA
- Linde
- UOP LLC Honeywell
- Air Products



- Zeólitos
- MOF (*Metal-Organic Frameworks*)
- SAS estruturas porosas (SiO₂) impregnadas com solventes (aminas)



4. Captação de CO₂ - processos

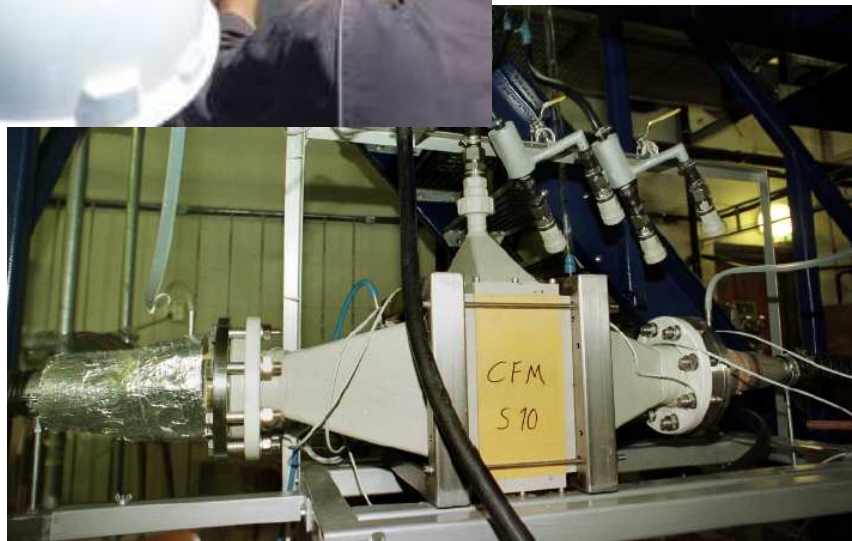
Membranas

- Compósitos
- Nanoestruturas
- Materiais híbridos, matriz mista (MMM)
- Materiais cerâmicos, poliméricos, metálicos
- Sistemas de transporte facilitado (FSC)
- Contactores com líquidos iônicos (SILM)



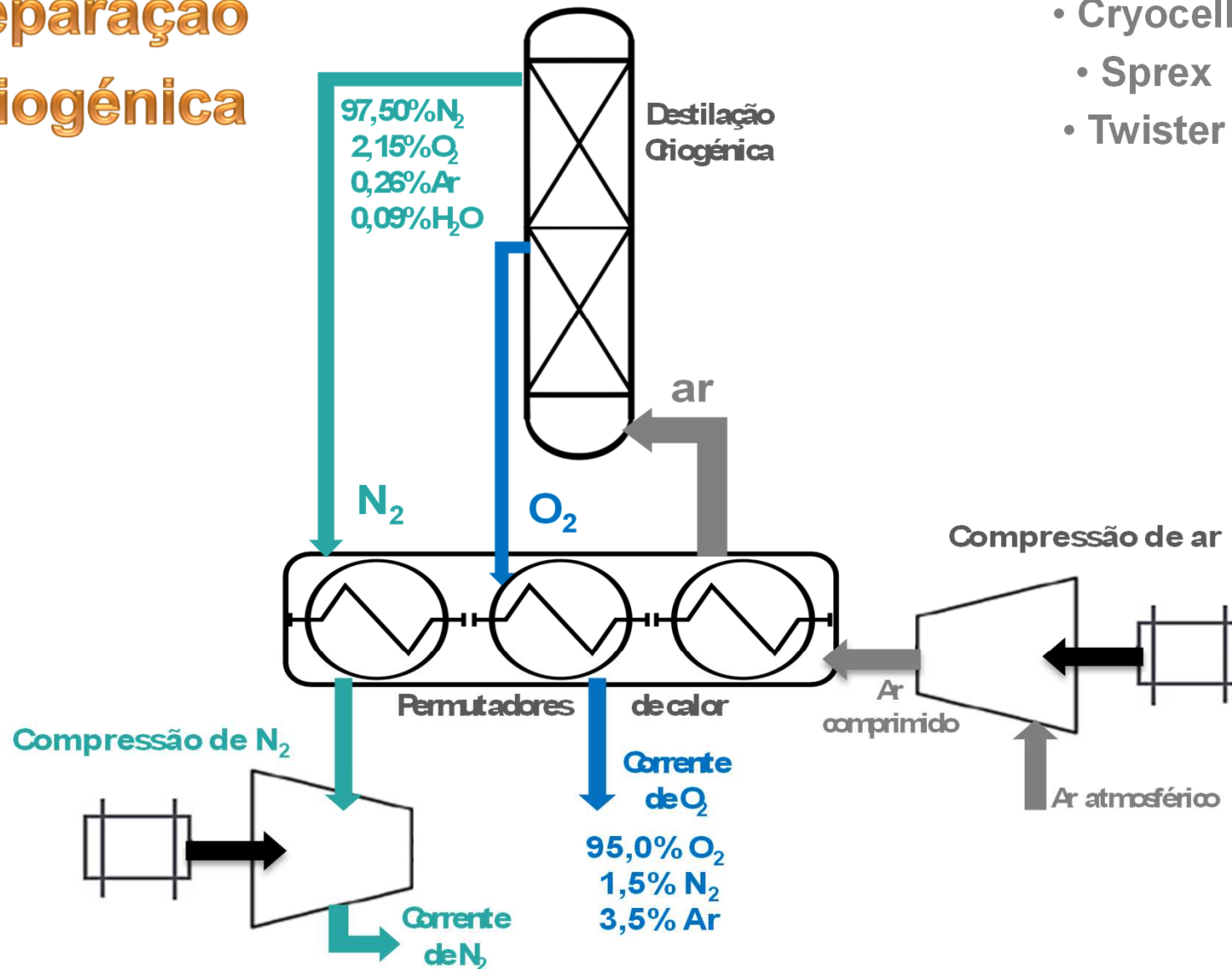
Sines EDP
NanoGlowa
www.nanoglowa.com

Svendsen, H. F.
(2014) NTNU



4. Captação de CO₂ - processos

Separação criogénica



- Controlled freeze zone (CFZ)

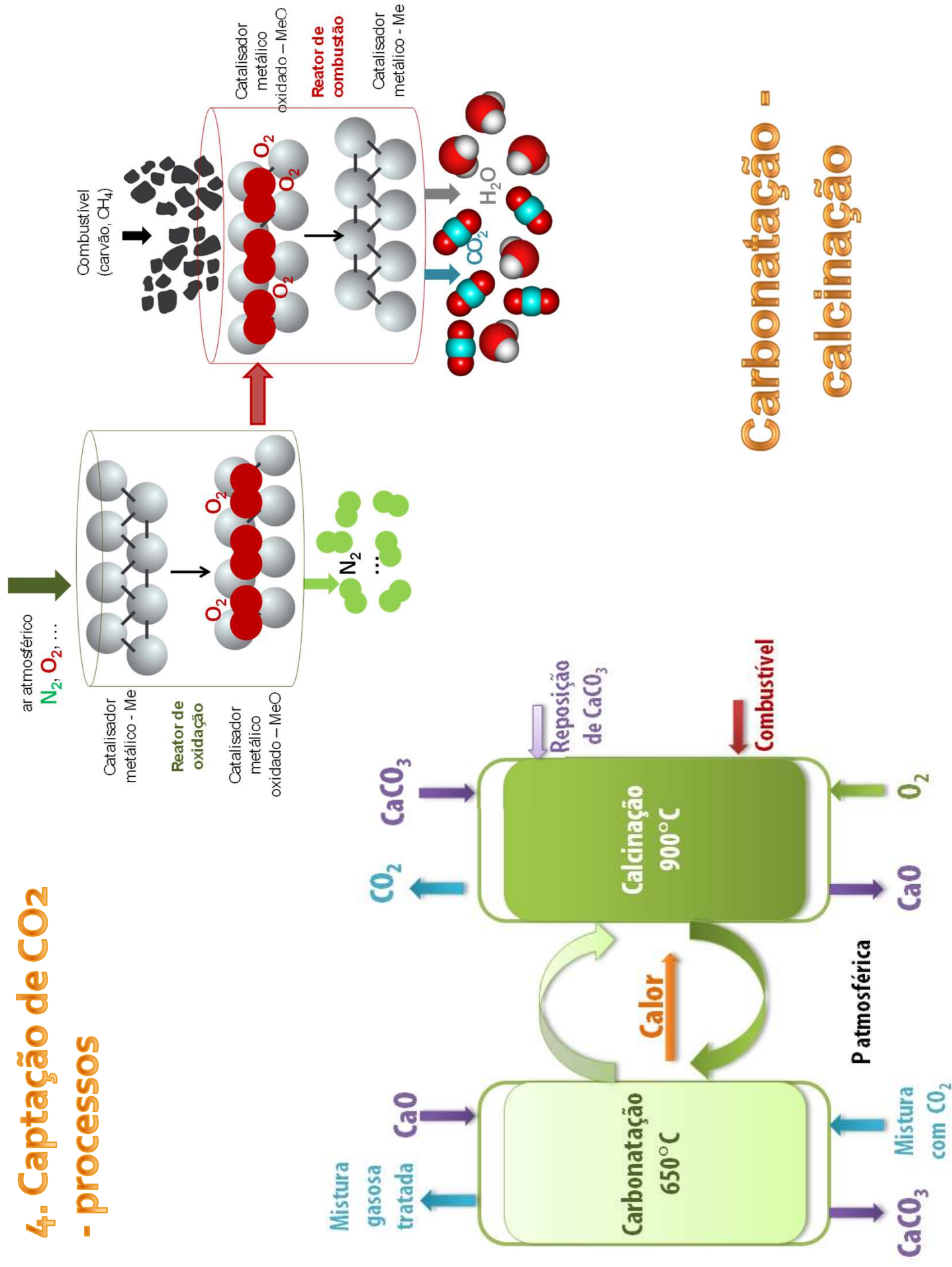
- Ryan Holmes

- Cryocell

- Sprex

- Twister

4. Captação de CO₂ - processos

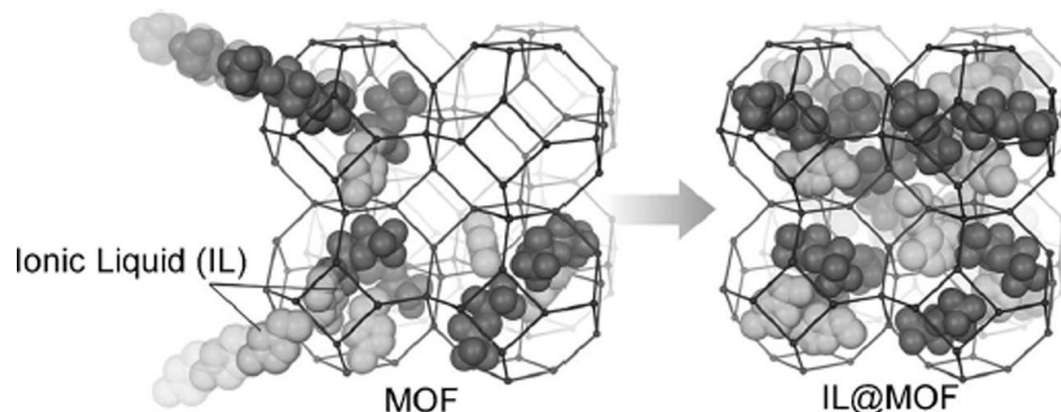


Carbonatação =
calcinação

4. Captação de CO₂ - processos

Sistemas mistos

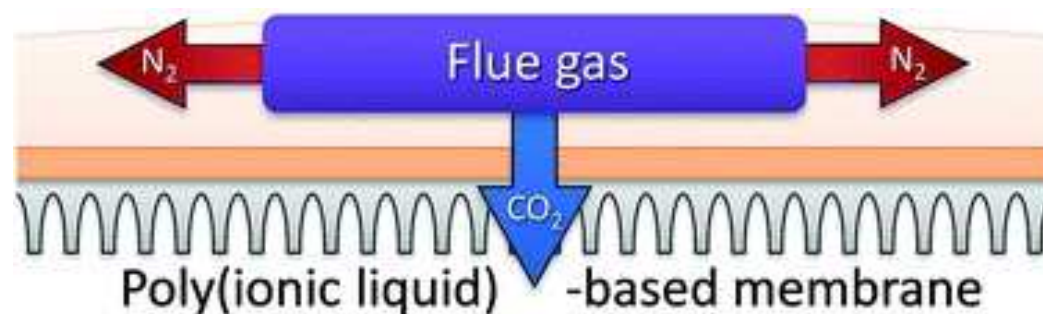
Líquidos iônicos - adsorção



Cota, I. & Fernandez Martinez, F. (2016).
Coordination Chemistry Reviews, 351, 189-204

Membranas – sistemas criogénicos

Líquidos iônicos - membranas



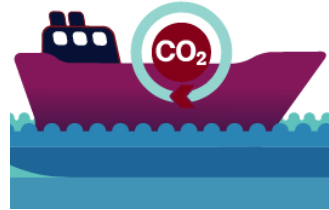
Nikolaeva, D et al (2017). *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19808-19818

4. Captação de CO₂ - seleção de processos

Misturas CH ₄ /CO ₂ (hidrocarbonetos) Pressão moderada	Misturas N ₂ /CO ₂ (combustão em ar) Pressão atmosférica	Misturas H ₂ /CO ₂ (gasificação, reformação de metano) Pressão moderada - elevada
5 – 15 % CO ₂ - BASF OASE purple	Gás natural – Fluor Econamine	Gasificação de lignites - Rectisol
8 -15 % CO ₂ - membranas	Carvão (11 % CO ₂) BASF PuraTreat	Gasificação de coque de petróleo 41 % CO ₂ Selexol
20 % - 65 % CO ₂ - Selexol	Carvão (14 % mol CO ₂) - SINOPEC MSA (absorção com aminas)	Reformação de metano 10-20 % CO ₂ - adsorção VSA (Air Products)
65 % CO ₂ - CFZ (Controlled Freeze Zone)	Cogeração de carvão Carvão e coque ABB Lummus	Reformação de metano - Benfield
Liquefação de carvão CTL (olefinas) 80 % CO ₂ - adsorção TSA (Dow Chemicals)	Carvão CANSOLV SHELL (aminas)	Reformação de metano KM-CDR (Kansai MHI)
	Carvão - KM-CDR (Kansai MHI)	

5. Transporte CO₂

$V_{\text{CO}_2} < 1500 \text{ m}^3$
líquido



$P_{\text{CO}_2} > 6 \text{ atm}$
 $\rho_{\text{CO}_2} > 1000 \text{ kg/m}^3$

ISO/TC 265: 27913 : 2016

$< 350 \text{ km}$
supercrítico



$\rho_{\text{CO}_2} > 800 \text{ kg/m}^3$
 $P_{\text{CO}_2} > 74 \text{ atm}$

Rede nacional de gasodutos de gás natural

5. Transporte CO₂

- Pasta & papel
- Termoelétrica a carvão
- Clínquer & cimento

— Gasoduto CH₄

Fontes Emissoras → Transporte

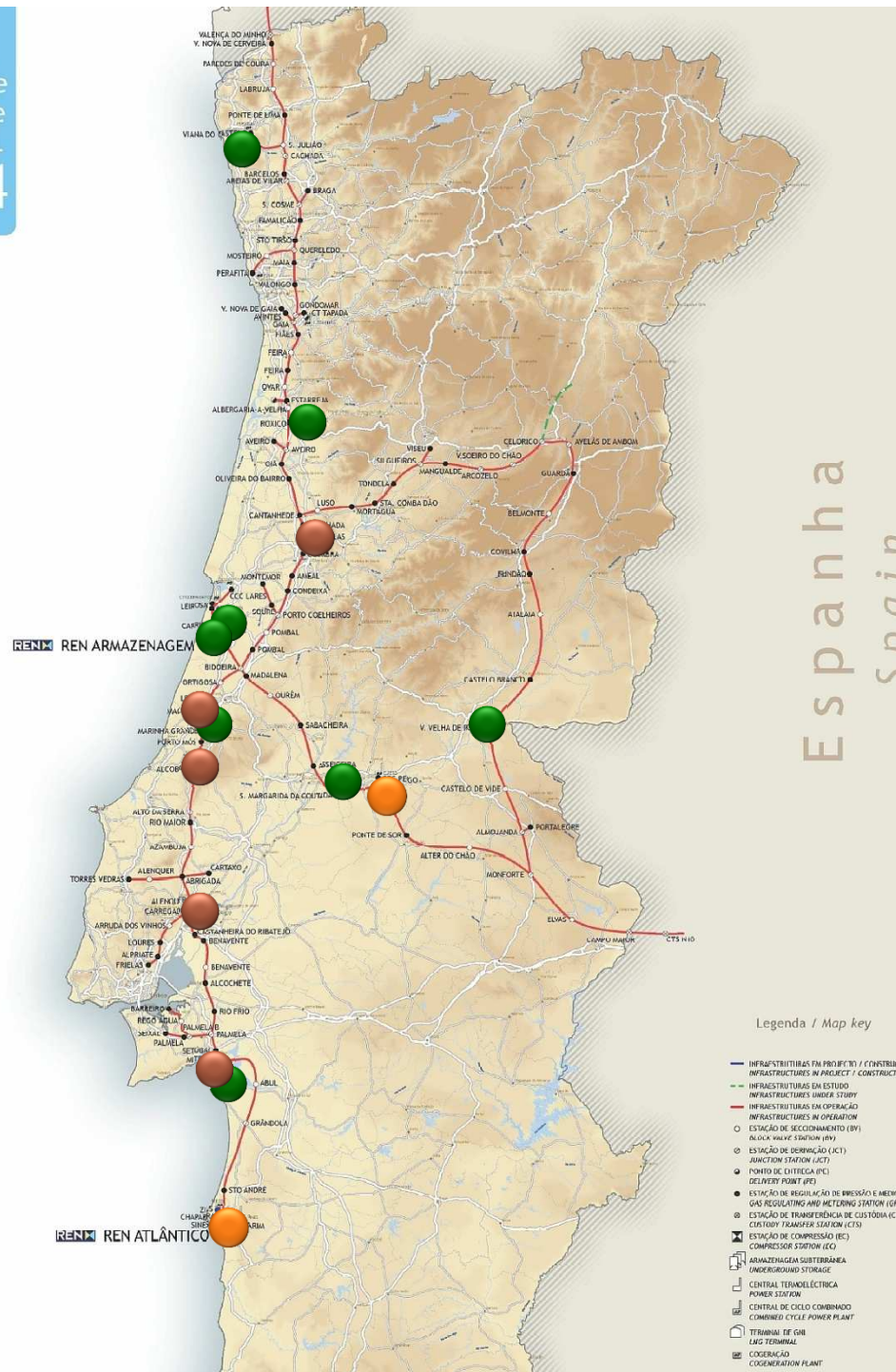
Rede Nacional
de Transporte,
Infraestruturas de
Armazenamento e
Terminais de GNL
2014
Portugal

A localização das estações e o traçado são indicativos,
não estando georreferenciadas.
The location of infrastructure and the layout of the lines
are indicative, not being georeferenced.



Oceano
Atlântico
Atlantic
Ocean

REN
REN Gasodutos, S.A.
Estrada Nacional 116,
2674-505 Bucelas

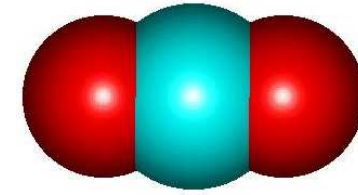


6. Utilização de CO₂: Síntese química

Redução por hidrogenação

- Formaldeído
- Formatos
- Oxalatos
- Metanol
- Metano
- Etano
- Monóxido de carbono
- Éter dimetílico

Novos desenvolvimentos catálise



$$\Delta H = -394 \text{ kJ/ mol}$$



PETRONAS (Malásia) Fábrica de ureia.
(Mitchell, R. (2010). *An Overview of Re-use and Application of CO₂ by Mitsubishi Heavy Industries*. Yokohama)

Carboxilação

- Ureias
- Carbamatos
- Ácido salicílico
- Carboxilatos
- Carbonatos
- Isocianatos

6. Utilização de CO₂

Biofixação

Utilização direta de misturas gasosas com CO₂

OCAP: www.ocap.nl



Algafarm

Fábrica **SECIL**

Cibra Pataias

www.allmicroalgae.com

Biomassa microalgas



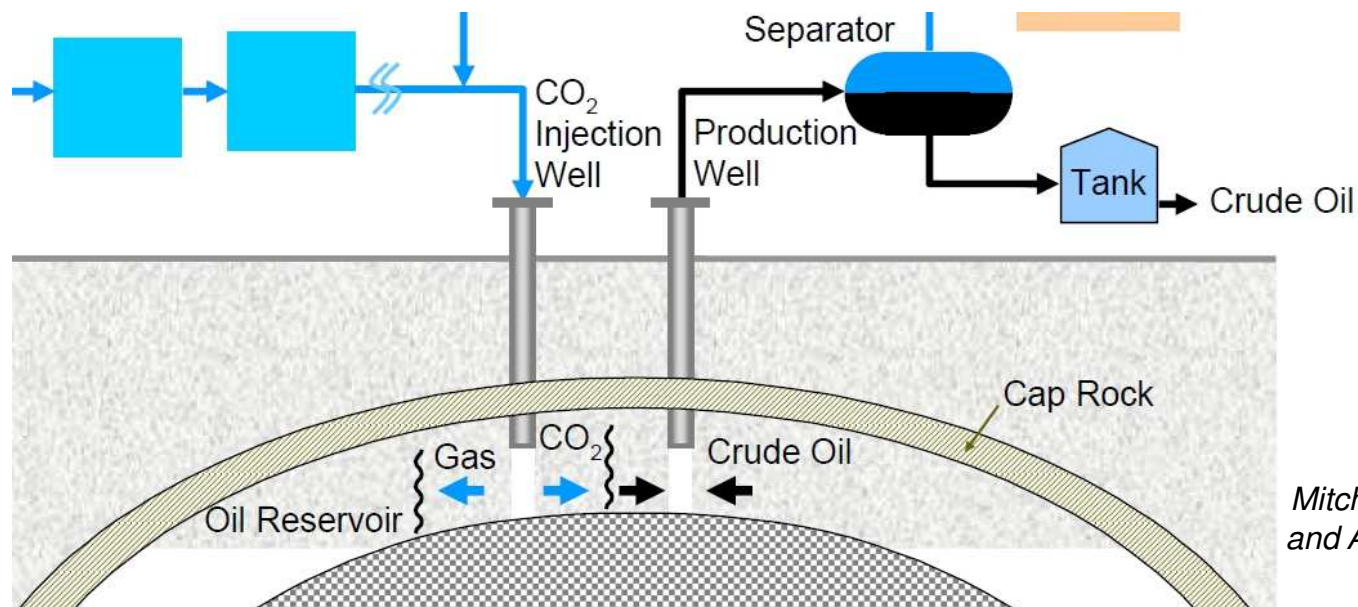
6. Utilização de CO₂: EOR

Recuperação avançada de petróleo (EOR) e de gás (EGR / ECBM)

CO₂ para EOR → aumento ~15 %
produção HC



Dakota Gasification - Weiburn



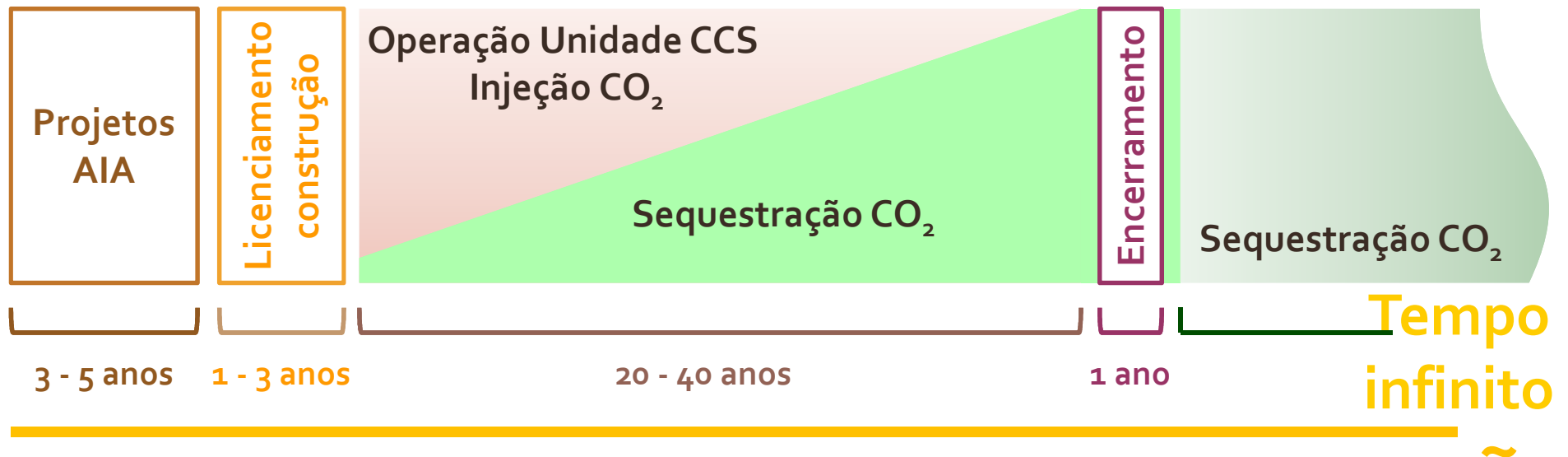
Mitchell, R. (2010). An Overview of Re-use and Application of CO₂ by Mitsubishi Heavy Industries. Yokohama

7. Sequestração geológica CO₂

- Diretiva CCS 2009/31/CE

- D.L. 60/2012

ISO/TC 265: 27914 : 2017, 27915 : 2017, 27917 : 2017

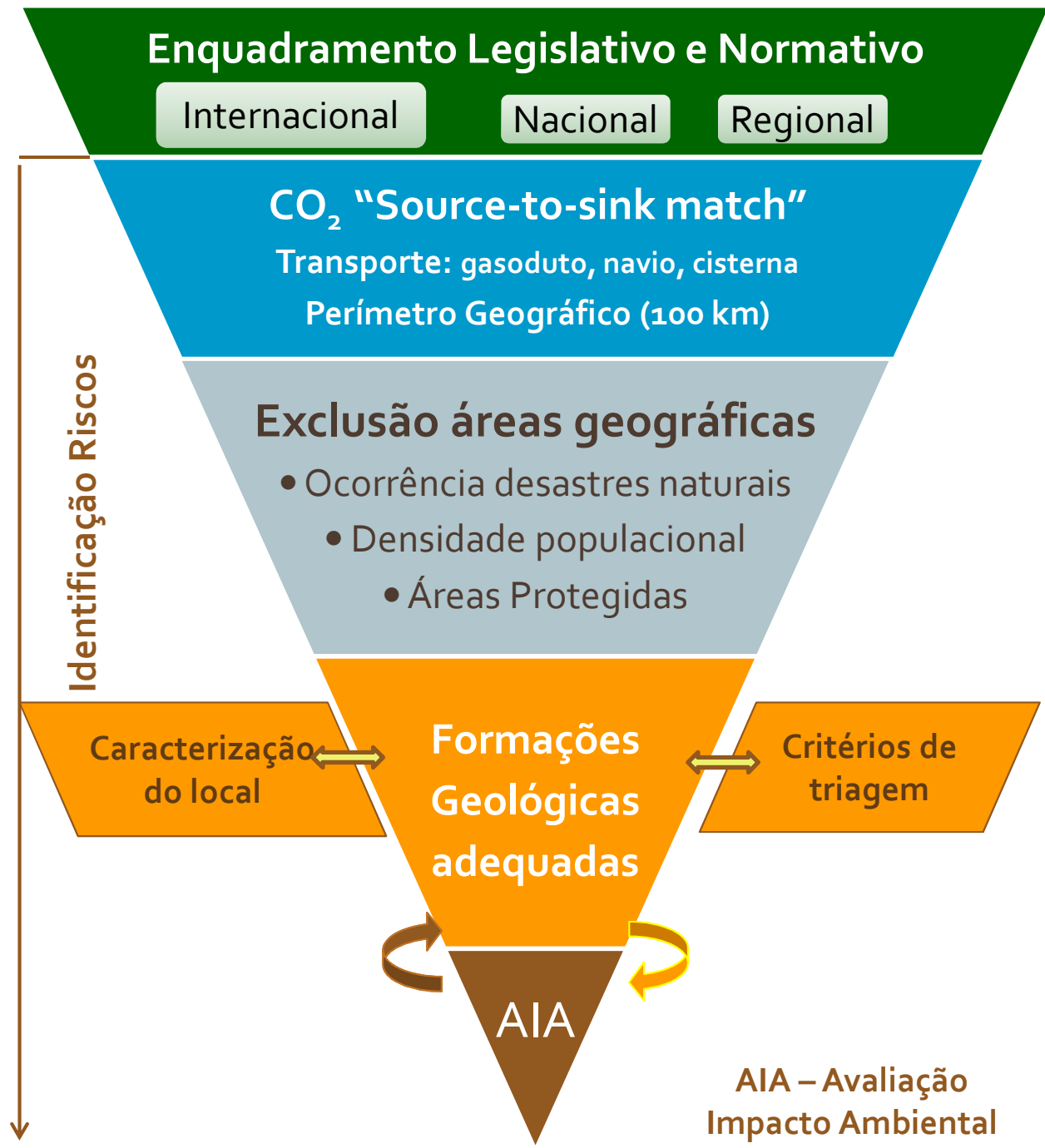


Ciclo de vida de Unidade Armazenamento Geológico CO₂

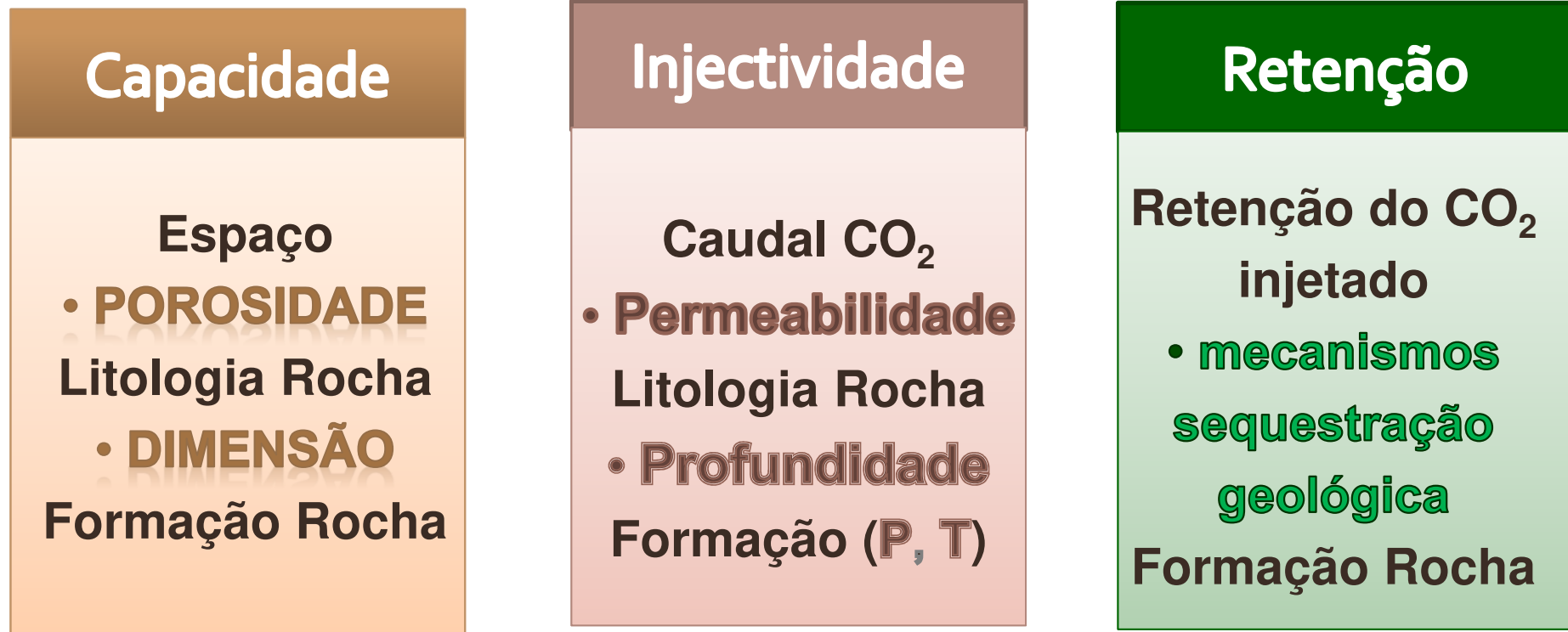
7. Sequestração geológica CO₂

Conceção e Projeto 3 - 5 anos

- Seleção de locais
- Identificação e Avaliação Riscos
- Caracterização complexo de armazenamento
- Construção Modelo Geológico
- Aquisição de dados *in situ*
 - Validação do Modelo geológico
 - Avaliação Quantitativa Riscos
 - Consulta Pública



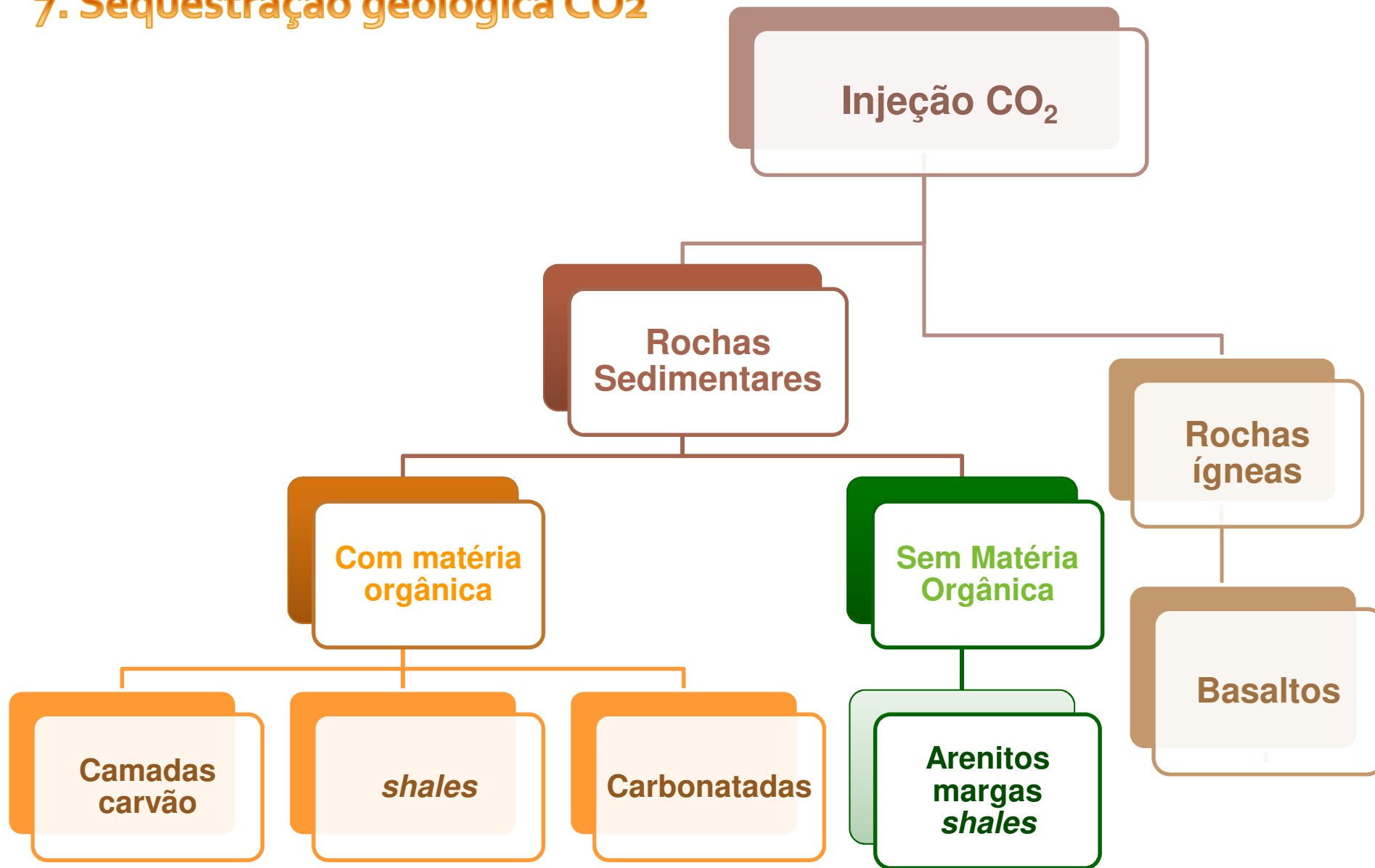
7. Sequestração geológica CO₂: critérios de pré-seleção



Armazenamento seguro e
permanente do CO₂



7. Sequestração geológica CO₂



7. Sequestração geológica CO₂

Aproximação de fontes
emissoras e de reservatórios:
100 km

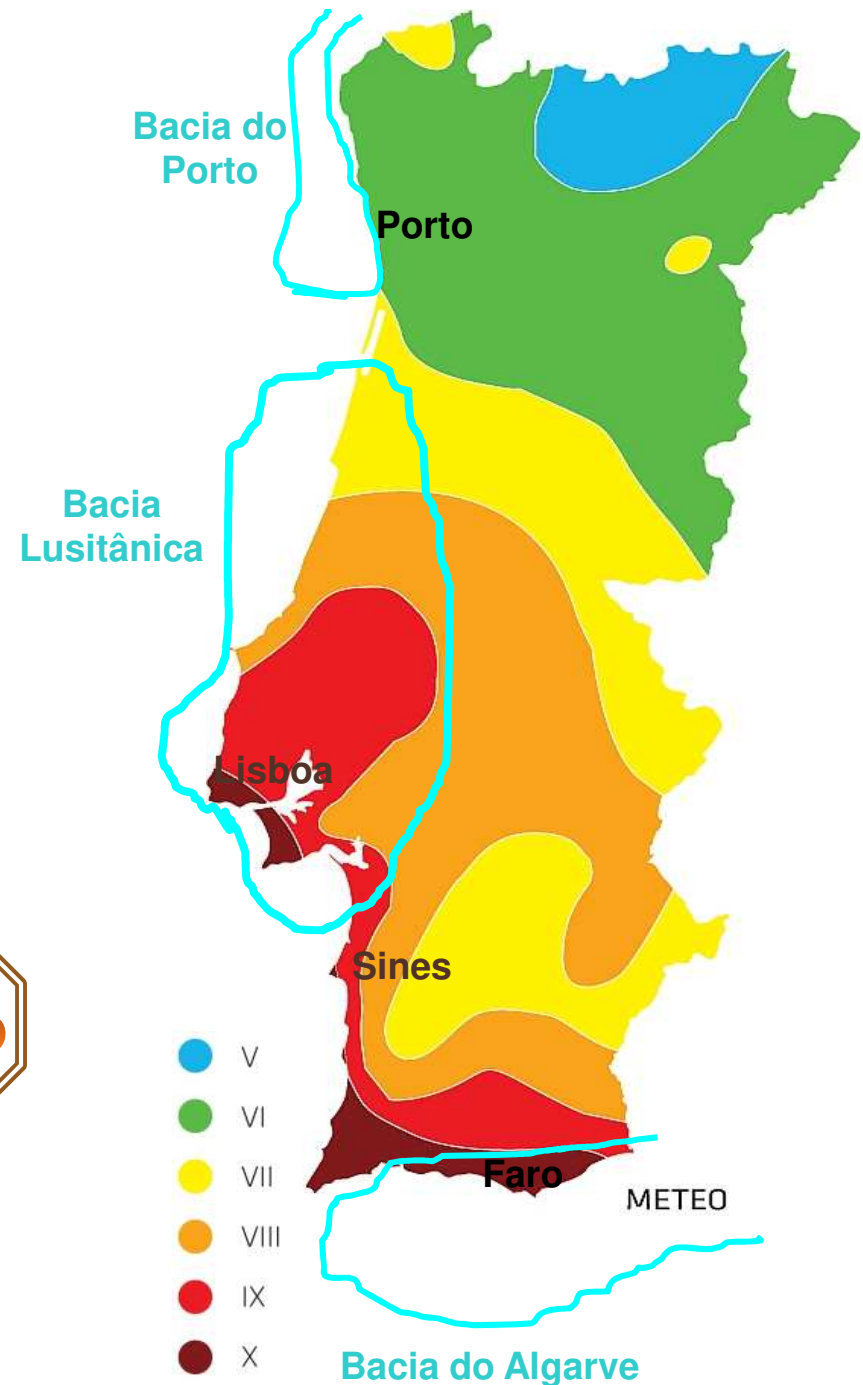
RISCO SÍSMICO

Armazenamento seguro
e permanente do CO₂

- Bacia do Algarve
- Bacia Lusitânica: Sul



- Bacia do Porto
- Bacia Lusitânica: Norte & Central



7. Sequestração geológica CO₂: avaliação de riscos

Evento / Probabilidade de ocorrência (Muito baixa – Muito elevada)	Consequências da ocorrência do evento (diretas e indiretas) / Impacto do evento (Menor – Grave)	Risco
Fuga direta de CO ₂ para a atmosfera durante a injeção no poço por avaria	Acumulação local de CO ₂ em concentrações moderadas ou elevadas Fuga repentina de CO ₂ para a superfície (atmosfera ou oceano)	Elevado - Moderado
Aumento da pressão no reservatório acima do limite CRÍTICO estabelecido	Indução de sismicidade localizada: Ocorrência de fraturas no complexo de armazenamento. Ruptura da camada selante. Movimento de terrenos	Moderado
Migração do CO ₂ para aquíferos de água potável	Dissolução do CO ₂ das águas da formação rochosa - Acidificação; Reação do CO ₂ com outras substâncias da água e da formação rochosa - Contaminação da água	Moderado
Aumento da pressão no reservatório acima do limite MÁXIMO estabelecido	Elevação da pressão hidrostática no reservatório - Deslocamento de fluidos (água, CH ₄). Esgotamento da capacidade de armazenamento no reservatório – cancelamento da injeção	Moderado - Baixo
Migração do CO ₂ através de falhas geológicas	Acumulação local de CO ₂ em concentrações moderadas ou elevadas Fuga repentina de CO ₂ para a superfície (atmosfera ou oceano)	Moderado - Baixo
Migração do CO ₂ através de poços de injeção deteriorados	Fuga de CO ₂ para a superfície em quantidades muito reduzidas e facilmente dispersáveis. Migração do CO ₂ para outras formações geológicas não adjacentes	Moderado - Baixo
Movimento de terrenos durante a perfuração de poços de injeção /monitorização	Subsidência ou levantamento de terrenos. Abertura de vias de circulação para as águas subterrâneas; Ruptura da camada selante.	Moderado - Baixo
Migração do CO ₂ para formações geológicas adjacentes (difusão do CO ₂ a um ritmo extremamente lento – centenas, milhares de anos)	Difusão ascendente da pluma de CO ₂ para a rocha selante de cobertura - por definição a rocha selante de cobertura será impermeável ao CO ₂ - difusividade será muito baixa	Negligenciável
	Difusão lateral (ou descendente) da pluma de CO ₂ para formações adjacentes. Dissolução do CO ₂ nos fluidos da formação rochosa. Reação do CO ₂ com substâncias minerais das formações adjacentes - MINERALIZAÇÃO	Negligenciável

7. Sequestração geológica CO₂

Formações Aquíferos Salinos

Grupos /Formação	Litologia	Características
Torres Vedras (reservatório) – Cretácico Inf Rocha selo Cacém	Arenitos e conglomerados	Porosidade: 20 – 40 % Profundidade: 887–1472 m Espessura: 182 - 472 m
Silves (reservatório) –Triássico Sup Rocha selo Dagorda Marls	Arenitos argilosos	Porosidade: 15 – 25 % Permeabilidade reduzida Profundidade: 3000 m Espessura: 80 - 590 m

LNEG

MIT-Pt KTEJO

COMET CO₂StoP
(LNEG)

- 32 aquíferos (Bacia Lusitânica Central)
- Capacidade 845×10⁶ ton CO₂

95% Off-shore

7. Sequestração geológica CO₂

Formações Ricas em Matéria Orgânica

Formações	Litologia	Características
Montejunto - Oxfordiano	Margas, Calcários (Calcários argilosos)	TOC: 0,7% – 4% Espessura: 180 m – 470 m Porosidade: 10 – 22%
Cabaços - Oxfordiano	Margas, Margas betuminosas <i>shales</i> carbonatados e camadas de lignite	TOC: 0,7% – 3% Espessura: 150 m a 400 m Porosidade: 10 – 18%
Vale das Fontes Pliensb. Torciano Inf Grupo Brenha	Margas, Calcários margosos e Margas laminadas <i>Black shales</i> - (MCNB)	TOC: 4% – 15% Espessura: 80 m - 260 m Porosidade: 7% (9 – 12%) Permeabilidade: 0,1 mD
Água de Madeiros Sinemuriano Grupo Coimbra	Margas e Calcários margosos <i>Black shales</i> - (Membro Polvoeira)	TOC: 2% – 22% Espessura: 75-160m

8. Conclusões

- ✓ Existem **tecnologias de captação** eficientes e seguras? 😊
- ✓ Estão identificadas oportunidades para **biofixação & utilização** do CO₂ captado? 😊
- ✓ As **tecnologias de sequestração geológica e de avaliação e gestão de riscos** estão maduras? 😊
- ✓ Existem **questões políticas, económicas e sociais**? 😊 😊 😊

Investigação, sondagens, testes, avaliações...

... vontade

Precisa-se!

9. Referências

Le Quéré, C., Andrew, R. M., Canadell, J. G., et al (2016). "Global Carbon Budget 2016." *Earth Syst. Sci. Data*, 8(2), 605-649.

Agência Portuguesa para o Ambiente (APA), e Comité Executivo da Comissão para as Alterações Climáticas. (2012). "Roteiro Nacional de Baixo Carbono 2050 - Análise técnica das opções de transição para uma economia de baixo carbono competitiva em 2050." Agência Portuguesa para o Ambiente, Amadora, Portugal.

International Energy Agency (IEA). (2012). "Energy Technology Perspectives 2012 - Pathways to a Clean Energy System." Paris.

International Energy Agency (IEA). (2016). "Energy Technology Perspectives 2016 - Towards Sustainable Urban Energy Systems." Paris.

European Parliament, e European Council. (2009). "Directive 2009/31/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the geological storage of carbon dioxide and amending Council Directive 85/337/EEC, European Parliament and Council Directives 2000/60/EC, 2001/80/EC, 2004/35/EC, 2006/12/EC, 2008/1/EC and Regulation (EC) No 1013/2006." *Official Journal of the European Union* L140, 5.6.2009, 114-135.

ISO/TC 265 Carbon dioxide capture transportation and geological storage, 2016. ISO/TC 27912:2016 Carbon dioxide capture - Carbon dioxide capture systems, technologies and processes. In: International Organization for Standardization (ISO) ed., p. 221.

Pereira, T. C., Seabra, T., et al 2017. Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases, 1990 - 2015. Submitted under the UNFCCC. National Inventory Report (NIR) 2017, Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, Portugal

Svendsen, H. F. (2014). State of the art on post combustion capture technologies. Paper presented at the 7th Dutch CCS Symposium 19-20 June 2014, Amsterdam.

Cota, I., e Fernandez Martinez, F. 2016. Recent advances in the synthesis and applications of metal organic frameworks doped with ionic liquids for CO₂ adsorption. *Coordination Chemistry Reviews*, 351: 189-204.

9. Referências

- Nikolaeva, D., Azcune, I., Sheridan, E., et al 2017. Poly(vinylbenzyl chloride)-based poly(ionic liquids) as membranes for CO₂ capture from flue gas. *Journal of Materials Chemistry A*, 5: 19808-19818.
- ISO/TC 265 Carbon dioxide capture transportation and geological storage, 2016. ISO/TC 27913:2016 Carbon dioxide capture - Pipeline transportation systems. In: International Organization for Standardization (ISO) ed., p. 35.
- Mitchell, R. 2010. An Overview of Re-use and Application of CO₂ by Mitsubishi Heavy Industries. Presentation, Mitsubishi Heavy Industries (MHI), Yokohama.
- Ros, M., Read, A., Uilenreef, J., e Limbeek, J. 2014. Start of a CO₂ Hub in Rotterdam: Connecting CCS and CCU. *Energy Procedia*, 63: 2691-2701.
- Boavida, D., Carneiro, J.F., Ramírez, A., et al 2011. Integrated infrastructure for CO₂ transport and storage in the west Mediterranean. *Energy Procedia*, 4: 2440-2447.
- Carneiro, J.F., Boavida, D., e Silva, R. 2011. First assessment of sources and sinks for carbon capture and geological storage in Portugal. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5: 538-548.
- Machado, S., Sampaio, J., Rosa, C., et al 2011. Deep Geological Conditions and Constrains for CO₂ Storage in the Setúbal Peninsula, Portugal. *Proceedings of the Global Conference on Global Warming 2011*, Lisbon, Portugal, p. 10
- Kanudia, A., Berghout, N., Boavida, D., et al 2013. CCS Infrastructure Development Scenarios for the Integrated Iberian Peninsula and Morocco Energy System. *Energy Procedia*, 37: 2645-2656.
- Martinez, R., Suárez, I., Carneiro, J., Zarhloule, Y., Nindre, Y.M.L., e Boavida, D. 2013. Storage Capacity Evaluation for Development of CO₂ Infrastructure in the West Mediterranean. *Energy Procedia*, 37: 5209-5219.
- Boavida, D., Carneiro, J., Martinez, R., et al 2013. Planning CCS Development in the West Mediterranean. *Energy Procedia*, 37: 3212-3220.
- Sardinha, M.S.M., 2010. Captura de CO₂ na Central Termoelétrica a Carvão do Pego no Contexto Energético Português. Faculdade de Ciências - Departamento de Engenharia Geográfica, Geofísica e Energia Universidade de Lisboa, Lisboa, p. 111.

9. Referências

- Guerner Dias, A.J., 2005. Reavaliação do potencial petrolífero do onshore da Bacia Lusitaniana, Portugal. Departamento de Geologia, Faculdade de Ciências. Universidade do Porto, Porto, p. 225.
- Afonso, M.J., Carreira, P., Chaminé, H., et al 2009. Potential use of saline aquifers for geological storage of CO₂ in Portugal. Les Rencontres Scientifiques de l'IFP: Conference on Deep Saline Aquifers for Geological Storage of CO₂ and Energy. Institute Français du Pétrole, IFP, Rueil-Malmaison, France.
- van den Broek, M., Mesquita, P., Carneiro, J. et al 2013. Region Specific Challenges of a CO₂ Pipeline Infrastructure in the West Mediterranean Area Model Results Versus Stakeholder Views. Energy Procedia, 37: 3137-3146.
- Pereira, N., Carneiro, J.F., Araújo, A., Bezzeghoud, M., e Borges, J. 2014. Seismic and structural geology constraints to the selection of CO₂ storage sites - The case of the onshore Lusitanian basin, Portugal. Journal of Applied Geophysics, 102: 21-38
- Gonçalves, P., Filho, J.G., Mendonça, J.O., Silva, T., e Flores, D. 2013. Paleoenvironmental characterization of a Jurassic sequence on the Bombarral sub-basin (Lusitanian basin, Portugal): Insights from palynofacies and organic geochemistry. International Journal of Coal Geology, 113: 27-40.
- Gonçalves, P., 2014. Characterization of organic facies and identification of potential source rocks in Jurassic sedimentary sequences of the Lusitanian Basin (Portugal). Departamento Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, p. 252.
- Morgado, A., Gonçalves, P.A., Filho, J.G.M., e Flores, D. 2014. Contribuição para a caracterização paleoambiental da Formação de Cabaços (Bacia Lusitânica, Portugal): o caso da sondagem Gaiteiros-1 Comunicações Geológicas, 101: 509-512.
- Beicip-Franlab. 1996. Geochemical Evaluation of the Lusitanian and Porto basins, DGEG-DPEP, Ministério da Economia - Secretaria de Estado da Indústria e Energia - Gabinete para a Pesquisa e Exploração de Petróleo, Paris.

Muito OBRIGADA!

gisela@ufp.edu.pt

www.linkedin.com/in/giselaoliveira

<http://orcid.org/0000-0003-1803-6098>

https://www.researchgate.net/profile/Gisela_Oliveira