

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Análise do Impacto da Variação da
Composição do Gás Natural no Processo
*Single Mixed Refrigerant***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

João Vitor Velhos

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Análise do Impacto da Variação da
Composição do Gás Natural no Processo
*Single Mixed Refrigerant***

João Vitor Velhos

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Modelagem e simulação
de Processos

Orientadores:
Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Análise do Impacto da Variação da Composição do Gás Natural no Processo Single Mixed Refrigerant*, elaborada por João Vitor Velhos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle

Prof. Dr. Marcelo Escobar Aragão

Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Agradecimentos

Nesta longa caminhada, deparei-me com muitos companheiros de viagem, de forma que jamais tivesse que trilhar esta jornada totalmente desacompanhado. Embora ciente de que a lista verdadeira deveria ir muito além do que o documentado, resumo os meus agradecimentos a seguir:

A Deus, é claro, vai o meu primeiro e mais intenso agradecimento, pela força, persistência, inteligência e muitos outros auxílios, inclusive aqueles que não fui capaz de identificar.

Ao meu orientador Prof. Rafael de Pelegrini Soares, que sem a supervisão constante e ajuda técnica qualificada este trabalho com certeza não teria saído do rascunho.

Aos meus colegas de mestrado, que enxergaram os resultados promissores da sinergia na construção do conhecimento.

À minha família por continuar apostando em mim e me incentivando a estudar, apesar de por este motivo às vezes me privar mais horas da sua companhia, principalmente nos finais de semana.

À Priscila, minha companheira, que sempre incentivou o meu aperfeiçoamento técnico e acadêmico e foi compreensiva nas vezes que a minha ausência foi justificada pela elaboração deste documento.

A todos mais uma vez e a outros mais pelas palavras de apoio e consolo nos momentos mais difíceis do caminho, onde cada gesto foi fundamental para me fazer decidir seguir em frente.

Resumo

O gás natural é visto atualmente por muitos países como o combustível de transição para uma matriz energética renovável. A sua forma liquefeita, o GNL, permite a redução do seu volume em cerca de 600 vezes, viabilizando a sua comercialização até mesmo para distâncias transoceânicas.

O processo *Single Mixed Refrigerant* (SMR) é largamente empregado para a liquefação do gás natural, principalmente em plantas de pequeno a médio porte. Devido à alta carga energética envolvida nesse processo, é constante a busca por soluções para torná-lo mais eficiente, incluindo a obtenção de composições ótimas da mistura refrigerante (MR) e das condições de operação. A concentração ótima da MR está fortemente ligada à composição do gás natural a ser liquefeito.

Este trabalho então tem por objetivo analisar o impacto da variação da composição do gás natural no trabalho total de compressão se for mantida a mesma mistura refrigerante. Para tanto, inicialmente é realizada a otimização do processo SMR para três composições típicas de gás natural (pobre, rico e metano puro), tendo em vista obter o menor trabalho específico de compressão possível. Em seguida, os cenários gerados são otimizados considerando a sua aplicação com as demais composições de gás natural. Por fim, foi proposta uma otimização integrada de forma a otimizar a mistura refrigerante para operar simultaneamente com os três tipos de gás natural. Cada rotina de otimização inclui primeiramente um algoritmo global (DiRect), e após um algoritmo local (MMA).

Foi descoberto que a mistura refrigerante 1 (MR1), resultante da otimização do gás pobre, gerou a menor perda de energia quando utilizada com outros gases,

economizando 156,2 kW e 175,3 kW quando comparado à MR2 e MR3, respectivamente.

Abstract

Currently natural gas is known in many countries as the fuel of transition to a renewable energy matrix. Its liquefied form, LNG, allows its volume to reduce nearly 600 times, making feasible its commercialization even overseas.

The Single Mixed Refrigerant process (SMR) is widely used for liquefying natural gas, mainly in small and mid-scale plants. Due to the high energy necessary in this process, many studies seek make it more efficient by obtaining the optimal Mixed Refrigerants (MR) compositions and operation conditions. MR concentration is closely related with the natural gas to be liquefied.

This work, then, aims to analyze the impact of natural gas composition variation in the shaft power when using the same refrigerant. To achieve that, firstly it is done a SMR process optimization with three common natural gas compositions (poor, rich and pure methane), targeting the lowest overall shaft work. Henceforth, the scenarios previously created are optimized considering their utilization with the other natural gas compositions. Finally, an integrated optimization was proposed in order to optimize the refrigerant mixture to operate simultaneously with the three types of natural gas.

It was found that MR1, resulted from poor gas optimization, generated the lowest energy loss when used with the other gases, saving 156.2 kW and 175.3 kW comparing to MR2 and MR3, respectively.

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Capítulo 1 | 13 |
| 2. Introdução, motivação e objetivos | 13 |
| 2.1. Introdução | 13 |
| 2.2. Motivação e Delimitação do Problema | 14 |
| 2.3. Objetivos do Estudo | 16 |
| Capítulo 2 | 17 |
| 3. Conceitos fundamentais e revisão bibliográfica | 17 |
| 3.1. O Gás Natural | 17 |
| 2.1.1 Caracterização do Gás Natural | 17 |
| 2.1.2 Cadeia de Valor do Gás Natural | 21 |
| 2.1.3 Vantagens da utilização do gás natural..... | 24 |
| 2.1.4 Principais aplicações do gás natural | 27 |
| 3.2. Introdução ao Gás Natural Liquefeito | 30 |
| 2.2.1 Caracterização e Breve Histórico | 30 |
| 2.2.2 Importância Mundial – Países Importadores e Exportadores | 31 |
| 2.2.3 Cadeia de Valor do GNL | 33 |
| 2.2.4 O GNL no Brasil | 34 |
| 2.3 Processos de Liquefação do Gás Natural | 37 |
| 2.3.1 Cadeia Integrada de uma Planta de GNL | 37 |
| 2.3.2 Tipos de Plantas de GNL..... | 39 |
| 2.3.3 O Processo de Liquefação do Gás Natural | 40 |
| 2.3.4 Tecnologias de Liquefação do Gás Natural..... | 42 |
| 2.3.5 O Processo de Liquefação em Cascata | 45 |
| 2.3.6 O Processo Single Mixed Refrigerant (SMR) | 46 |
| 2.3.7 Literatura Essencial para o Estudo | 49 |
| Capítulo 3 | 53 |
| 4. Estudo de flexibilidade do processo SMR via otimização..... | 53 |
| 4.1. Aspectos Computacionais e Dados do Problema | 53 |
| 4.2. Resultados e Discussões | 59 |
| 3.2.1 Fase 1 | 59 |
| 3.2.2 Fase 2..... | 61 |
| 3.2.3 Fase 3..... | 65 |
| Capítulo 4 | 69 |
| 5. Conclusões e trabalhos futuros..... | 69 |
| 6. Referências Bibliográficas | 70 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1: Fluxograma de processos simplificado Processo <i>Single Mixed Refrigerant</i> (SMR) (TRIGILIO; BOUZA; DI, 2012). | 15 |
| Figura 2.1: Tipos de gás: Gás Associado e Gás Não Associado (OHWOKA; OGBUKE; GOBINA, 2012). | 18 |
| Figura 2.2: Cadeia de valor do gás natural. | 21 |
| Figura 2.3: Relação Custo x Distância entre GNL e gasodutos (FLOWER, 2010a)..... | 24 |
| Figura 2.4: Evolução do consumo de gás natural por setor no Brasil. | 27 |
| Figura 2.5: Usos diversos do gás natural (SANTOS, 2002). | 28 |
| Figura 2.6: Evolução da Demanda de GNL por país (FLOWER, 2016). | 32 |
| Figura 2.7: Evolução da Oferta de GNL por país (FLOWER, 2016). | 33 |
| Figura 2.8: Cadeia Produtiva do GNL (HENRIQUES JR., 2009). | 34 |
| Figura 2.9: Balanço oferta e Demanda no Brasil. | 35 |
| Figura 2.10: Terminais de regaseificação de gás natural no Brasil. | 36 |
| Figura 2.11: Cadeia integrada de uma planta de GNL. | 37 |
| Figura 2.12: Ciclo de refrigeração por compressão (ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015). | 40 |
| Figura 2.13: Diagrama Temperatura (T) x Entropia (s) de um refrigerante puro para o ciclo de refrigeração por compressão (ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015). | 42 |
| Figura 2.14: Tipos de processos de liquefação do GN e respectivos tamanhos de trem (LIM; CHOI; MOON, 2013). | 43 |
| Figura 2.15: Capacidade instalada de acordo com o processo de liquefação (IGU, 2017). | 43 |
| Figura 2.16: Processo de liquefação em cascata (LIM; CHOI; MOON, 2013). | 45 |
| Figura 2.17: Calor Trocado (%) x Temperatura (°C) entre o gás natural e refrigerantes durante o processo de liquefação em cascata (PETTERSEN, 2010). | 46 |
| Figura 2.18: Diagrama simplificado do Processo <i>Single Mixed Refrigerant</i> (PETTERSEN, 2010). | 47 |
| Figura 2.19: Trocador de calor em espiral (PETTERSEN, 2010). | 47 |
| Figura 2.20: Diagrama Temperatura x Entalpia para o Processo <i>Single Mixed Refrigerant</i> (PETTERSEN, 2010). | 48 |

| | |
|---|----|
| Figura 2.21: Curvas compostas para o Processo Single Mixed Refrigerant (HATCHER; KHALILPOUR; ABBAS, 2012). | 48 |
| Figura 3.1: Fases da metodologia do trabalho. | 55 |
| Figura 3.2: Diagrama do Processo SMR aplicado à Fase 1. | 57 |
| Figura 3.3: Diagrama do Processo SMR aplicado à Fase 2. | 58 |
| Figura 3.4: Diagrama do Processo SMR aplicado à Fase 3. | 58 |
| Figura 3.5: Composições ótimas das misturas refrigerantes obtidas na Fase 1. | 59 |
| Figura 3.6: Comparação das composições das MRs otimizadas. | 60 |
| Figura 3.7: Gráfico da otimização global do Cenário GN1-MR2. | 62 |
| Figura 3.8: Gráfico da otimização local do Cenário GN1-MR2. | 63 |
| Figura 3.9: Trabalho de eixo total para cada mistura refrigerante otimizada. | 64 |
| Figura 3.10: Trabalho de eixo adicional necessário ao se cruzar os cenários. | 64 |
| Figura 3.11: Gráfico de otimização global integrada para 30.000 simulações. | 65 |
| Figura 3.12: Composição ótima da mistura refrigerante obtida na Fase 3. | 66 |
| Figura 3.13: Comparação entre o trabalho de compressão para o MR1 individual e integrado. | 67 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 2.1: Especificação do Gás Natural (Resolução ANP N° 16, de 2008)..... | 20 |
| Tabela 2.2: Composições típicas do Gás Natural Bruto (FILHO, 2005)..... | 21 |
| Tabela 2.3: Coeficientes de emissão de gases tóxicos por combustível (Gg/ktep) (BERMANN, 2003). | 25 |
| Tabela 2.4: Vantagens de utilização do gás natural (PRAÇA, 2003)..... | 26 |
| Tabela 2.5: Composição típica do GNL de acordo com a origem (PITA, 2006). | 39 |
| Tabela 2.6: Principais processos de liquefação do gás natural. | 44 |
| Tabela 3.1: Tipos de composições de gás natural analisadas (%) (TAK et al., 2015)..... | 53 |
| Tabela 3.2: Premissas e parâmetros de processo. | 55 |
| Tabela 3.3: Limites mínimo e máximo assumidos para o algoritmo de otimização global..... | 57 |
| Tabela 3.4: Valores obtidos para as variáveis de processo otimizadas na Fase 1. | 61 |
| Tabela 3.5: Resultados das otimizações da Fase 2. | 62 |
| Tabela 3.6: Resultado da otimização integrada para os três tipos de gás natural. | 67 |

Nomenclatura

Lista de símbolos

| | |
|-----------------|---|
| N | Vazão molar da mistura refrigerante, mol/s |
| $T_{Q}^{saída}$ | Temperatura de saída da corrente quente da mistura refrigerante, °C |
| ΔP_{MR} | Queda de pressão da mistura refrigerante na válvula Joule-Thompson, bar |
| P_e | Pressão de entrada da mistura refrigerante no primeiro compressor, bar |
| $P_{razão1}$ | Razão de compressão do primeiro compressor |
| $P_{razão1}$ | Razão de compressão do primeiro compressor |
| W | Potência total de compressão requerida no processo, kW |

Lista de Abreviações

AG – Algoritmo Genérico

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural de Biocombustíveis

C3-MR – *Propane Precooled Mixed Refrigerant*

DMR – *Dual Mixed Refrigerant*

Fafens – Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados

FSRU – *Floating Storage Regasification Unit*

GARO – *Gradient Assisted Robust Optimization*

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GN – Gás Natural

GNC – Gás Natural Comprimido

GNL – Gás Natural Liquefeito

GNV – Gás Natural Veicular

iiSE – *Integrated Simulation Environment*

LEN – Leilões de Energia Nova

LNGC – *Liquefied Natural Gas Carrier*

MFC – *Mixed Fluid Cascade*

MMA – *Method of Moving Asymptotes*

MR – Mistura Refrigerante

NMDS – *Nelder-Mead Downhill Simplex*

PCS – Poder Calorífico Superior

PMR – *Parallel Mixed Refrigerant*

PPT – Programa Prioritário de Termoeletricidade

SMR – *Single Mixed Refrigerant*

UPGN – Unidade de Processamento de Gás Natural

UTE – Usina Termelétrica

Capítulo 1

1. Introdução, motivação e objetivos

1.1. Introdução

Hoje o gás natural responde por um quarto da demanda energética mundial, devendo tomar o posto do carvão como segundo maior combustível mundialmente consumido em 2030 (EIA, 2016). Para longas distâncias, o gás natural normalmente é transportado por gasodutos – na forma gasosa – ou por navios na forma de Gás Natural Liquefeito (GNL). De forma geral, o transporte via gasodutos resulta em baixos custos operacionais, porém necessita de altos investimentos, o que pode onerar em demasia a monetização da produção de gás natural a partir de campos com reservas relativamente pequenas. Além de permitir o desenvolvimento de campos localizados em regiões remotas, a liquefação do gás natural torna possível a sua comercialização inclusive entre continentes (XU et al., 2013).

A intensa exploração de gás de folhelho nos Estados Unidos e a entrada em operação de um grande número de plantas de liquefação resultaram em um mercado sobreofertante de gás natural, o qual, aliado à significativa queda do patamar de preço do barril de petróleo, está atraindo o interesse de muitos países para a utilização deste combustível em suas matrizes energéticas a partir da importação de GNL.

Para ser liquefeito, o gás natural precisa ser resfriado a temperaturas inferiores a -160°C (à pressão atmosférica), reduzindo o seu volume em cerca de 600 vezes. Para atingir temperaturas tão baixas, todos os processos de liquefação seguem um ciclo de refrigeração por compressão padrão (Ciclo Rankine), o qual inclui as etapas de compressão, condensação, expansão e evaporação. Entretanto, existem muitas tecnologias de processos de liquefação no mercado, as quais se diferenciam entre si essencialmente de acordo com o tipo de mistura refrigerante utilizada (pura ou mista) e com o número de ciclos de refrigeração (com ou sem pré-refrigeração). O uso de uma Mistura Refrigerante (MR) ao invés de um refrigerante puro permite a aproximação das curvas compostas quente e fria no trocador de calor principal, além de uma transferência de calor mais harmoniosa, resultando em menor trabalho de eixo dos compressores (XU et al., 2013). De acordo com Austbø et al. (2014), para processos criogênicos, uma troca de calor eficiente se dá quando as curvas compostas estão muito próximas. Isso se justifica porque a MR vaporiza ao longo de uma faixa de temperaturas à pressão constante, enquanto que os refrigerantes puros mudam de fase em uma única temperatura para uma pressão fixa. Ao misturar hidrocarbonetos (C_1 a C_5), tem-se como resultado propriedades que não coincidem com a simples interpolação linear das propriedades dos componentes puros, o que assim possibilita a obtenção de um refrigerante mais adequado ao processo de liquefação do gás natural.

1.2. Motivação e Delimitação do Problema

Levar o gás a temperaturas criogênicas é um processo energo-intensivo, o que tem motivado a elaboração de inúmeros artigos que buscam aperfeiçoar os processos de liquefação e obter eficiências maiores. Muitos destes estudos focam no processo *Single Mixed Refrigerant* (SMR), conforme esquema revelado na Figura 1.1. Este processo é principalmente utilizado em plantas de pequena e média escalas devido à sua simplicidade e design compacto. Além disso,

ele normalmente requer investimentos menores, sendo as suas principais características a utilização de apenas um ciclo de refrigeração e o uso de um refrigerante composto pela mistura de nitrogênio e hidrocarbonetos (C_1 a C_5) (XU et al., 2013).

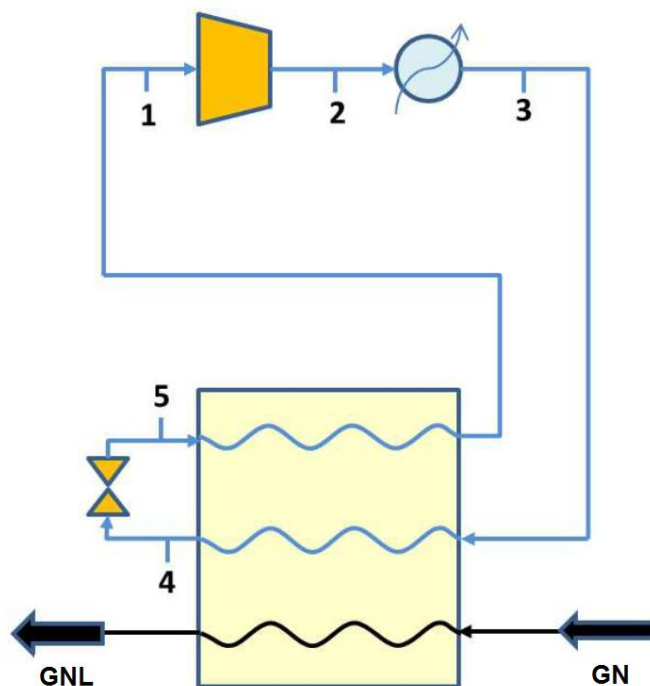


Figura 1.1: Fluxograma de processos simplificado Processo *Single Mixed Refrigerant* (SMR) (TRIGILIO; BOUZA; DI, 2012).

Nesse processo, a corrente quente da mistura refrigerante (1) é comprimida em um ou mais estágios (2), sendo então a sua pressão e temperatura elevadas. O próximo passo consiste na passagem da MR por um cooler (3), que tem por objetivo reduzir novamente a temperatura da mistura, mantendo o patamar de pressão da saída do compressor. A mistura é então dirigida até o trocador de calor principal, onde é resfriada (4). A MR então deixa o trocador e é expandida uma válvula Joule-Thompson (5), onde reduzirá drasticamente a sua pressão, levando-a à condição de estado líquido-vapor. A seguir, a mistura é conduzida novamente até o trocador de calor, onde será responsável por refrigerar a corrente quente da MR e por liquefazer o gás natural, fechando o ciclo.

Neste processo, a composição da mistura refrigerante e a eficiência do processo de liquefação são muito sensíveis às variações da composição do gás natural (MOKARIZADEH et al., 2010). Desta forma, a variação (ou incerteza) da composição do gás natural é um importante problema, já que as plantas de GNL são alimentadas por múltiplos reservatórios e/ou são plantas móveis. A concentração do gás natural recebida por uma planta de GNL pode

mudar sempre que um novo poço é conectado ou interrompido.

1.3. Objetivos do Estudo

Tendo explanado a relevância da modificação da concentração do gás natural na eficiência e consumo energético do processo de liquefação, tem-se como objetivo deste trabalho avaliar o impacto da variação da composição do gás natural no processo *Single Mixed Refrigerant*. Neste estudo, a composição da mistura refrigerante será otimizada para três composições típicas do gás natural através da minimização do consumo de trabalho específico de compressão, já que esta variável inerentemente consome grande quantidade de energia e tem sido utilizada na literatura como um indicador de eficiência de processos criogênicos (TAK et al., 2015). Posteriormente, as misturas refrigerantes obtidas foram simuladas em conjunto com cada um dos três tipos de gás natural em estudo para quantificação e avaliação das perdas energéticas. Por fim, procurou-se obter através de nova otimização a mistura refrigerante que melhor operasse simultaneamente com os três tipos de gás natural.

Capítulo 2

2. Conceitos fundamentais e revisão bibliográfica

2.1. O Gás Natural

Por muito tempo o gás natural foi tratado como apenas subproduto da extração de petróleo. Nos últimos anos, no entanto, a evolução da tecnologia de liquefação do gás e a construção de longos gasodutos de exportação, além da descoberta de grandes reservas associadas (óleo e gás), têm contribuído para aproximar este combustível de uma *commodity*. O menor efeito nocivo do gás natural ao meio ambiente frente à maioria dos principais combustíveis, tais como o diesel, óleo combustível e carvão, tem intensificado a sua busca por muitos países que miram uma matriz energética mais limpa, o que levou o gás natural a ser recentemente rotulado como “o combustível de transição para uma matriz energética renovável”.

2.1.1 Caracterização do Gás Natural

O gás natural pode ser definido como uma mistura de hidrocarbonetos leves que, nas condições normais de temperatura e pressão, encontra-se no estado gasoso (SANTOS, 2002). Na natureza, ele normalmente é encontrado em acumulações terrestres ou marítimas no subsolo

em rochas porosas. De acordo com o reservatório, o gás natural pode ser subdividido entre gás associado e não associado (Figura 2.1). O primeiro, mais comum, o gás encontra-se diluído com o óleo e água ou na forma de uma capa de gás, onde o gás se acumula marginalmente sobre o óleo e a água. Neste caso normalmente o gás é utilizado para regular a pressão no reservatório e favorecer a produção da camada de óleo. Já o gás não associado é cuja concentração no reservatório de origem é predominante, fazendo com que haja a produção basicamente de gás, apenas.



Figura 2.1: Tipos de gás: Gás Associado e Gás Não Associado (OHWOKE; OGBUKE; GOBINA, 2012).

O composto mais preponderante no gás natural é o metano (CH_4), conteúdo ainda etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e, em menor quantidade, hidrocarbonetos de maior cadeia (C_5+). A composição do gás natural varia de reservatório para reservatório, a depender do tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, condições de temperatura e pressão ao qual foi submetido, tempo de formação, geologia do solo, tipo de rocha, presença de óleo etc. Quanto maior for a presença de componentes mais pesados na mistura, maior será o seu poder calorífico. Gases com concentração de hidrocarbonetos mais pesados superior a 8,0% são normalmente classificados como gases ricos; já se esta concentração for menor que 6,0%, diz-se que são gases pobres. Esta classificação é importante posteriormente na definição da tecnologia de tratamento e processamento (ALMEIDA; COLOMER, 2013).

O metano é único hidrocarboneto menos denso que o ar, sendo a sua densidade de $0,679 \text{ kg/m}^3$, fato que confere para maior segurança em relação a outros hidrocarbonetos durante o seu manuseio. No entanto, como o gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante, deve-se ficar atento a vazamentos. Antes de chegar ao consumidor final, o gás passa por processo de

odorização, onde são adicionados compostos contendo enxofre em quantidade suficiente para conferir odor marcante ao gás, facilitando a identificação de vazamentos. O metano, componente de maior concentração no gás natural, possui ponto de vaporização de $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ e um poder calorífico superior (PCS) de 40 MJ/Nm^3 , representando o menor valor entre os hidrocarbonetos gasosos e líquidos (Gas Engineers Handbook, 1934).

Além de hidrocarbonetos leves e médios, o gás natural bruto – imediatamente após ser extraído do reservatório – normalmente contém contaminantes e impurezas, tais como o dióxido de carbono (CO_2), o nitrogênio (N_2), a água (H_2O), o ácido clorídrico (HCl), o hidrogênio sulfurado (H_2S), o metanol (CH_3OH), entre outros. Estes componentes são removidos do gás natural antes do consumo final, pois, além de reduzir o seu poder calorífico – já que em geral não são inflamáveis –, são potencialmente nocivos ao meio ambiente ou altamente tóxicos (ALMEIDA; COLOMER, 2013). O gás carbônico, por exemplo, é comumente conhecido como principal gás gerador do efeito estufa, devendo ser separado do gás natural e reinjetado para evitar sua emissão na atmosfera. Já o H_2S , por exemplo, é potencialmente tóxico e letal ao ser humano mesmo em pequenas quantidades, além de ser altamente corrosivo.

Após ser produzido, uma parte do gás natural bruto é consumido ainda na plataforma de produção para geração de energia elétrica e térmica para funcionamento da plataforma, outra parte é queimada por questões de segurança e outra ainda é reinjetada no reservatório para aumento da pressão no reservatório – aumentando a produção de petróleo e/ou gás – ou para redução da concentração de CO_2 no gás produzido. A quantidade de gás que deixa a plataforma pode variar de zero até quase 100%, dependendo do tamanho e tipo da reserva e plataforma e infraestrutura disponível para escoamento do gás.

Com as deduções dos consumos com geração de energia para a plataforma, queima e reinjeção, o gás passa a ser chamado de gás natural disponível ou úmido, o qual será destinado, via gasoduto de escoamento, até uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), responsável tratar e adequar o gás natural até as suas especificações finais para consumo. No Brasil, a especificação para comercialização do gás natural é regulada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural de Biocombustíveis (ANP), através da Resolução ANP N° 16, de 2008 (Tabela 2.1). A UPGN normalmente extrai o propano e o butano do gás natural disponível para produção de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), combustível concorrente do gás natural que normalmente é transportado até às residências, comércios e indústrias na modalidade a granel. Do gás natural também são retiradas as frações mais pesadas (C_5+), chamada de gasolina natural. Este composto permanece no estado líquido nas condições normais de temperatura e

pressão, e é comumente enviado até uma refinaria para ser misturado à gasolina e/ou à nafta (ALMEIDA; COLOMER, 2013).

Tabela 2.1: Especificação do Gás Natural (Resolução ANP N° 16, de 2008).

| Característica | Unidade | Limite | | |
|---|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|
| | | Norte | Nordeste | Centro-Oeste, Sudeste e Sul |
| Poder calorífico superior | kJ/ m ³ | 34.000 a 38.400 | 35.000 a 43.000 | |
| | | 9,47 a 10,67 | 9,72 a 11,94 | |
| Índice de Wobbe | kJ/m ³ | 40.500 a 45.000 | 46.500 a 53.500 | |
| Número de metano, mín. | | | 65 | |
| Metano, min. | % mol. | 68,0 | 85,0 | |
| Etano, máx. | % mol. | 12,0 | 12,0 | |
| Propano, máx. | % mol. | 3,0 | 6,0 | |
| Butanos e mais pesados, máx. | % mol. | 1,5 | 3,0 | |
| Oxigênio, máx. | % mol. | 0,8 | 0,5 | |
| Inertes (N ₂ +CO ₂), máx. | % mol. | 18,0 | 8,0 | 6,0 |
| CO ₂ , máx. | % mol. | 3,0 | | |
| Enxofre Total, máx. | mg/m ³ | 70 | | |
| Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx. | mg/m ³ | 10 | 13 | 10 |
| Ponto de orvalho de água a 1atm, máx. | °C | -39 | -39 | -45 |
| Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx. | °C | 15 | 15 | 0 |
| Mercurio, máx. | µg/m ³ | | | |

Assim como nas plataformas de produção, nas UPGNs parte do gás também é utilizada para geração de energia para funcionamento da planta. Sendo descontado esse volume, além da quantidade extraída para produção de GLP e C₅+, o gás é chamado de gás natural processado ou seco. A Tabela 2.2 apresenta composições típicas do gás natural bruto (associado e não associado) e do gás natural processado no Brasil.

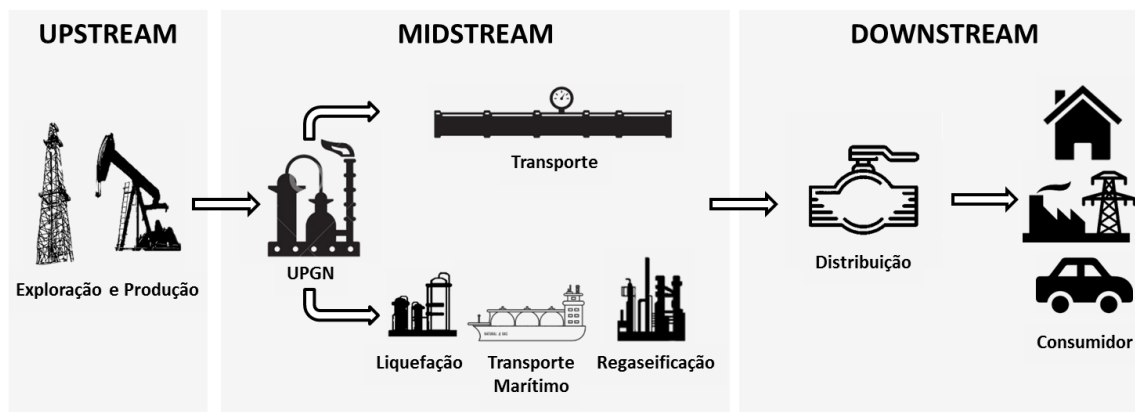
Tabela 2.2: Composições típicas do Gás Natural Bruto (FILHO, 2005).

| Componentes | Associado (1) | Não-Associado (2) | Processado (3) |
|----------------------|---------------|-------------------|----------------|
| Metano | 65,18 | 85,48 | 72,49 |
| Etano | 11,11 | 8,26 | 12,23 |
| Propano | 4,82 | 3,06 | 0,45 |
| I-Butano | 0,57 | 0,47 | - |
| N-Butano | 1,16 | 0,85 | - |
| I-Pentano | 0,16 | 0,20 | - |
| N-Pentano | 0,20 | 0,24 | - |
| Hexano | 0,06 | 0,21 | - |
| Heptano e superiores | 0,09 | 0,06 | - |
| Nitrogênio | 16,52 | 0,53 | 14,640 |
| Dióxido de Carbono | 0,13 | 0,64 | 0,19 |
| Total | 100 | 100 | 100 |

- (1) Gás do campo de LUC, Bacia do Solimões – Urucu;
 (2) Gás do campo de Miranga, na Bahia;
 (3) Saída da UPGN 2, Urucu.

2.1.2 Cadeia de Valor do Gás Natural

A cadeia de valor do gás natural pode ser dividida em três subgrupos distintos: *Upstream*, *Midstream* e *Downstream* (Figura 2.2).

**Figura 2.2:** Cadeia de valor do gás natural.

2.1.2.1 *Upstream*

O *Upstream* se refere à etapa inicial da cadeia do gás natural. Esta etapa é idêntica à da cadeia do petróleo, uma vez que na muitas vezes o gás é encontrado junto do petróleo nos reservatórios (gás associado). Nesta etapa estão contempladas as fases de exploração e produção do gás.

A exploração de uma área com potencial de gás precede em alguns anos à efetiva produção do gás. Nessa etapa são realizados diversos ensaios, testes e estudos tendo em vista realizar o reconhecimento e estudo das formações propícias ao acúmulo de gás (e petróleo), possibilitando estimar dimensões e quantidades dos hidrocarbonetos nas jazidas. Estão envolvidas nesta etapa diversas áreas de conhecimento, tais como a geologia, a geoquímica, a geofísica, a engenharia e a eletrônica (PRAÇA, 2003).

Tendo sido identificada após os estudos a viabilidade econômica do bloco de exploração¹, dá-se início ao desenvolvimento do campo², onde são realizadas perfurações de poços exploratórios e de testes de produção e instaladas a infraestrutura necessária para posterior produção e escoamento dos produtos. A etapa de exploração é considerada de alto risco, uma vez que são investidas vultosas quantias para aquisição dos blocos e realização de testes sem a garantia prévia da viabilidade econômica da produção do gás e/ou petróleo a partir da área.

Após a etapa de exploração, o gás passa para etapa de produção. Esta etapa pode ocorrer tanto em terra (*onshore*), quanto em alto mar (*offshore*), envolvendo em ambos os casos a existência de poços produtores pelos quais o gás é extraído do reservatório e conduzido até a plataforma de produção, onde será separado da água e dos hidrocarbonetos líquidos. Se o gás bruto contiver compostos com enxofre, este deve passar ainda por uma unidade de dessulfurização. Em seguida, parte do gás é usado nas plataformas para geração de energia, reinjeção e queima, e o restante é dirigido até um gasoduto de escoamento até uma unidade de processamento. Em campos associados onde a presença de gás não é significativa, muitas vezes a empresa produtora opta por não investir na infraestrutura para escoamento e processamento do gás, sendo este utilizado para geração de energia na plataforma e/ou reinjetado para favorecer

¹ É uma área considerada potencial para as atividades de exploração e produção. No Brasil estas áreas são delimitadas e leiloadas pela ANP às empresas petrolíferas interessadas.

² É a área delimitada do bloco na qual a empresa petrolífera se compromete a prosseguir para etapa de produção. No Brasil, isto é feito mediante a “Declaração de Comercialidade” de uma descoberta, onde a empresa documenta na ANP a viabilidade da produção da área e reafirma o interesse produzir na área.

a produção de petróleo ou ainda integralmente queimado (PEREIRA; SILVA; VENEZIA, 2014).

2.1.2.2 *Midstream*

A classificação *Midstream* corresponde a todas as etapas que estão entre a produção e o consumo do gás natural, englobando o seu processamento e transporte.

O processamento do gás úmido é realizado nas UPGNs. Essas unidades são responsáveis por extrair os hidrocarbonetos mais pesados do gás, os quais possuem maior valor agregado, e a adequar o gás natural às especificações exigidas pela ANP para o gás seco (Tabela 2.1). Normalmente são extraídos do gás úmido o propano e o butano, compondo o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP), e a gasolina natural (C₅₊), que será misturada a outros hidrocarbonetos na refinaria. O etano pode fazer parte da composição do gás natural seco, desde que não seja exceda o limite imposto pela ANP, que atualmente é de 12% (Tabela 2.1). Havendo interesse do setor petroquímico neste etano, ele pode também ser extraído do gás úmido para ser comercializado separadamente. O processamento do gás úmido envolve, basicamente, a sua desidratação – retirada do vapor d’água –, remoção do teor de contaminantes e fracionamento (SANTOS, 2002).

O transporte do gás natural após ser processado pode se dar através de três modais a saber: por gasodutos, Gás Natural Liquefeito (GNL) ou Gás Natural Comprimido (GNC). A escolha do modal de transporte dependerá tanto de aspectos técnicos quanto econômicos (ALMEIDA; COLOMER, 2013), sendo função principalmente do volume a ser transportado e da distância do destino em relação à origem do gás. Para volumes e distâncias relativamente pequenos, cerca de 20 mil m³/dia e 200 km, respectivamente, a opção de transporte através de caminhões levando cilindros de GNC normalmente é a melhor opção, semelhantemente ao que ocorre com o GLP (gás de cozinha). Estes caminhões levam cerca de 5.000 m³ por reboque. Já para altos volumes e distâncias médias, a construção de gasodutos para transporte normalmente se mostra mais econômica, sendo o GNL a opção mais indicada para grandes volumes e distâncias. Diante dos altos custos e investimentos envolvidos na cadeia do GNL, o seu transporte só faz sentido econômico quando as distâncias envolvidas inviabilizam a construção de gasodutos (Figura 2.3). O transporte de GNL normalmente ocorre por navios com tanques criogênicos, podendo também ser transportado em terra em menor quantidade em terra, de forma semelhante do GNC, porém com tanques criogênicos.

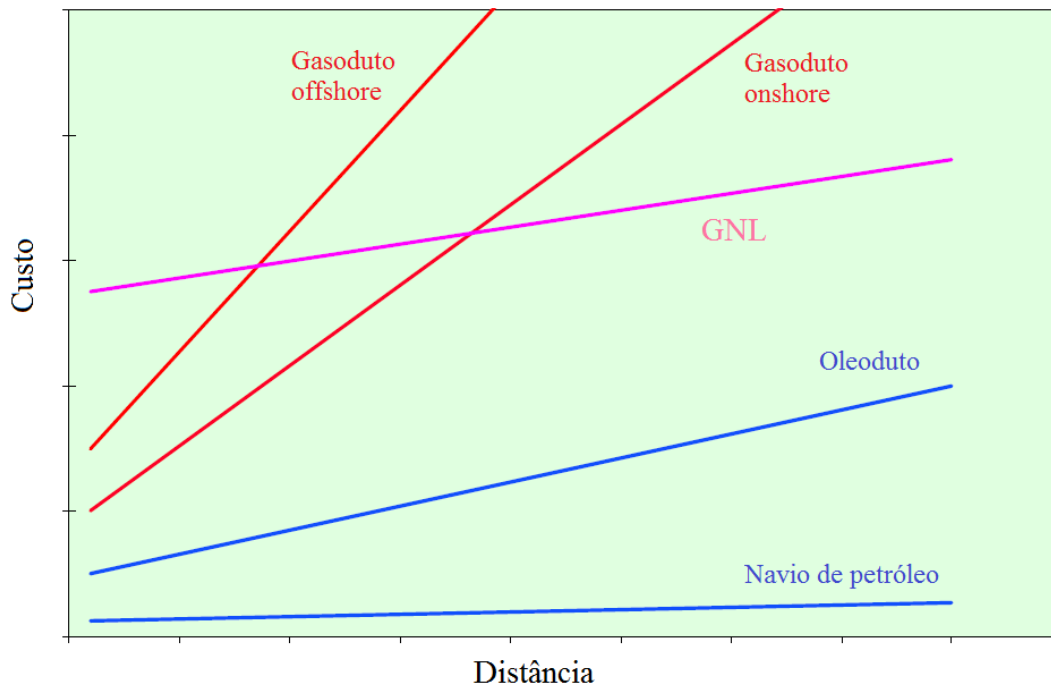


Figura 2.3: Relação Custo x Distância entre GNL e gasodutos (FLOWER, 2010a).

2.1.2.3 Downstream

A última etapa da cadeia do gás natural, chamada *Downstream* ou distribuição, refere-se à chegada do gás natural ao seu consumo final. A distribuição do gás natural normalmente é realizada através de gasodutos. A diferença entre os gasodutos de transporte e de distribuição reside no diâmetro das tubulações e na pressão de operação destes. Enquanto os de transporte possuem maior diâmetro e pressão (80 bar, em média), os de distribuição possuem menor diâmetro e pressão (menor que 20 bar). A redução da pressão acontece nos chamados *city-gates*, locais que conectam os gasodutos de transporte aos gasodutos de distribuição, sendo feita também a filtragem do gás natural. Quando um novo município passa a ser abastecido com gás natural, normalmente a distribuição do gás inicialmente é realizada através de caminhões carregando cilindros de GNC, pois o consumo nestes casos tende a ser pequeno e difuso.

2.1.3 Vantagens da utilização do gás natural

A escolha do gás natural como combustível está diretamente ligada à sua abundância e a vantagens ambientais. Embora seja um combustível fóssil, o gás natural pode ser considerado

o combustível menos poluente dessa categoria. Este gás emite cerca de 20% menos CO₂ à atmosfera que o óleo combustível e até 50% menos que o carvão (SANTOS, 2002). Ele também gera a menor emissão de metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O), e uma das menores emissões de óxido nítrico (NO_x) e monóxido de carbono (CO), como pode ser visualizado na Tabela 2.3. Outra vantagem ambiental é que a sua queima se dá sem a eliminação de fuligem e sólidos particulados.

Tabela 2.3: Coeficientes de emissão de gases tóxicos por combustível (Gg/ktep) (BERMANN, 2003).

| Gases | CO₂ | CH₄ | N₂O | NO_x | CO |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|
| Combustíveis | | | | | |
| Gás Natural | 2,34 | 0,0000314 | 0,0000042 | 0,006280 | 0,0003587 |
| Lenha | 4,52 | 0,0009450 | 0,0001670 | 0,004190 | 0,0179571 |
| Óleo Diesel | 3,07 | 0,0009450 | 0,0000251 | 0,008370 | 0,0002691 |
| Óleo Combustível | 3,21 | 0,0009450 | N/A | N/A | 0,0002691 |
| Gasolina | 2,87 | 0,0000945 | 0,0000251 | 0,008370 | 0,0002691 |
| GLP | 2,61 | 0,0000945 | 0,0000251 | 0,008370 | 0,0002691 |
| Carvão Vegetal | 3,86 | 0,0062770 | 0,0001670 | 0,004190 | 0,0179571 |
| Álcool Etílico | 3,00 | N/A | 0,0001670 | 0,004190 | N/A |

Outra vantagem é que o gás natural conduz a um rendimento térmico muito superior a outros combustíveis, como o óleo combustível e o carvão. Isso acontece porque, além de ter um controle e regulação mais simples da combustão, é mais fácil dosar o excesso de ar necessário para a ocorrência de uma combustão completa.

O gás natural também é menos inflamável que o querosene e a gasolina, por exemplo, diminuindo o risco de explosões no caso de colisões e acidentes durante o seu transporte. Também pode ser considerado mais seguro que o seu concorrente GLP, já que o GN é mais leve que o ar, facilitando a sua dispersão em caso de vazamentos, o que diminui o risco de explosões e incêndios quando na proximidade de faíscas e centelhas (SANTOS, 2002).

Na indústria, o aquecimento de produtos semiacabados através dos gases de combustão do gás natural pode conferir maior valor agregado ao produto final. Isto acontece porque as suas

características físico-químicas permitem um ótimo controle da temperatura a que os materiais estão sendo submetidos, além de haver ausência de impurezas.

Talvez a principal vantagem econômica do uso do gás natural esteja nos processos de aquecimento através do contato direto do gás. Isso se torna possível devido à relativa pureza deste gás, não gerando sólidos particulados e excesso de contaminantes. O benefício se dá pelo fato do uso racional e mais direto da energia, evitando a transformação do combustível em eletricidade para posterior uso desta para aquecimento. Desta forma, para uma mesma energia requerida, tem-se um consumo muito menor de gás natural com o seu contato direto no aquecimento, o que acaba por trazer grande economia ao consumidor final.

Esses e outros benefícios trazidos pelo consumo do gás natural – em detrimento a outros combustíveis – são enumerados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Vantagens de utilização do gás natural (PRAÇA, 2003).

Vantagens macroeconômicas

- Diversificação da matriz energética
 - Fontes de importação regional
 - Disponibilidade ampla, crescente e dispersa
 - Redução do uso do transporte rodo-ferro-hidroviário
 - Atração de capitais de riscos externos
 - Melhoria do rendimento energético
 - Maior competitividade das indústrias
 - Geração de energia elétrica junto aos centros de consumo
-

Vantagens ambientais de segurança

- Baixíssima presença de contaminantes
 - Combustão mais limpa
 - Não emissão de particulados (cinzas)
 - Não exige tratamento dos gases de combustão
 - Rápida dispersão de vazamentos
 - Emprego em veículos automotivos diminuindo a poluição urbana
-

Vantagens diretas para o usuário

- Fácil adaptação das instalações existentes
 - Menor investimento em espaço de armazenamento
 - Menor corrosão dos equipamentos e menor custo de manutenção
 - Menor custo de manuseio de combustível
 - Menor custo das instalações
 - Combustão facilmente regulável
 - Elevado rendimento energético
-

- Admite grande variação do fluxo
- Pagamento após o consumo
- Menores prêmios de seguro
- Custo bastante competitivo com outras alternativas

2.1.4 Principais aplicações do gás natural

Após passar pela etapa de distribuição, o gás natural pode chegar a consumidores de diversos setores: termelétrico, industrial, refino e fafens (fábricas de fertilizantes nitrogenados), cogeração, automotivo, matéria-prima, residencial e comercial e outros. A Figura 2.4 ilustra a quantidade de gás consumida por cada um destes setores no Brasil.

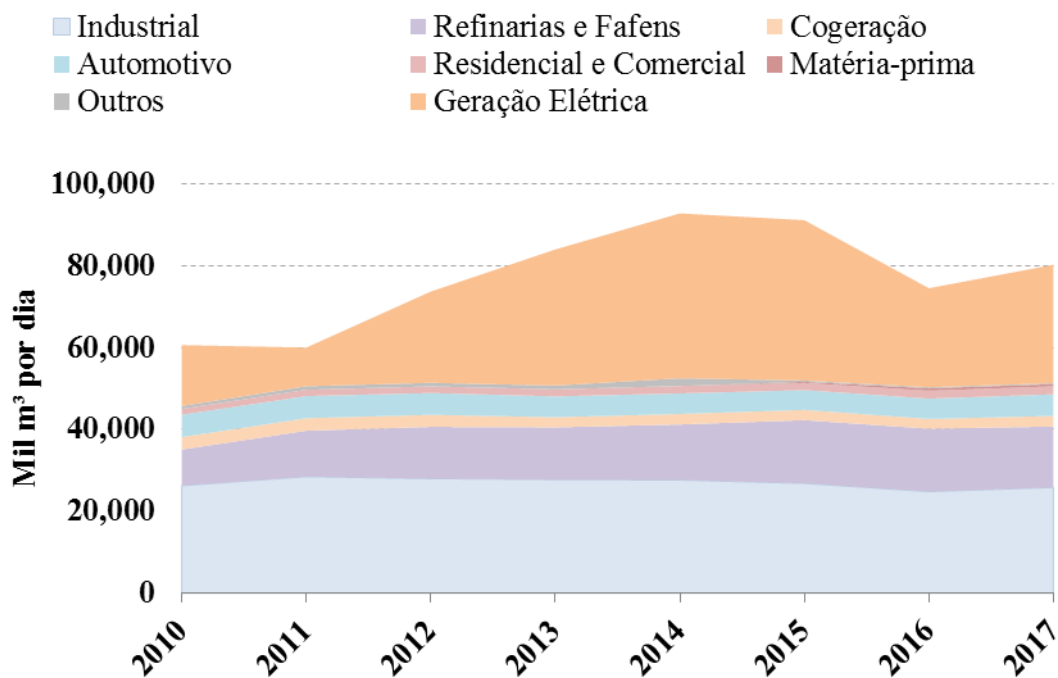


Figura 2.4: Evolução do consumo de gás natural por setor no Brasil.

Apesar do gás natural de ser extremamente versátil, não há uma aplicação exclusiva ele; este sempre se mostra como combustível ou matéria-prima alternativa a outras fontes. Na geração termelétrica, o gás concorre principalmente com o carvão, óleo combustível, hidroeletricidade, energia nuclear etc. Já no consumo residencial e comercial, seu principal concorrente é o GLP e a energia elétrica. No consumo automotivo, tem a gasolina e o etanol como principais competidores de mercado.

Através da Figura 2.5 é possível ver esquematicamente a diversidade de aplicações do gás natural, seja como combustível ou como matéria-prima.

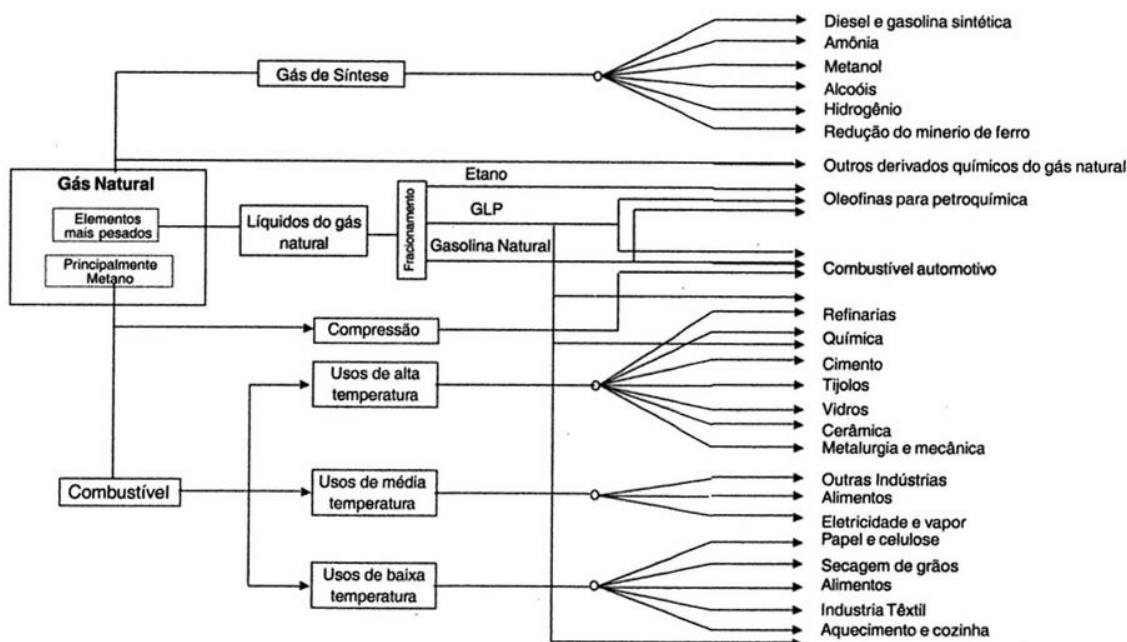


Figura 2.5: Usos diversos do gás natural (SANTOS, 2002).

Embora o principal uso do gás natural seja como combustível, ele também tem importante papel como matéria-prima, principalmente na produção de hidrogênio, através da reação de reforma a vapor:



O hidrogênio então terá o seu principal destino as refinarias e fafens. Nas primeiras será utilizado em processos de dessulfurização e hidrocraqueamento dos derivados do petróleo. Já nas segundas tem papel fundamental em reações posteriores para obtenção de amônia e metanol.

Nos demais segmentos, destaca-se o uso do gás natural como combustível para geração de energia (térmica, elétrica e mecânica). No setor industrial o gás natural tem uso bastante diversificado, com destaque para os setores de alimentos e bebidas, cerâmica, vidro, fundição

e siderurgia. O principal uso do gás nestes e outros subsegmentos se dá na geração de vapor para aquecimento de fornos, atingindo altas temperaturas ($>1000^{\circ}\text{C}$), condições sob as quais se conseguem conferir propriedades específicas aos produtos (SANTOS, 2002). A utilização do gás natural resulta em rápido aquecimento e maior controle de temperatura, além de evitar incrustações ou sujidades nos equipamentos. Nas indústrias de médio a grande porte também normalmente se investem em unidades cogeneradoras, a partir das quais se é possível obter tanto energia elétrica quanto energia térmica (vapor ou água gelada). Algumas ainda possuem mini-usinas elétricas para geração de sua própria energia (autoprodutoras).

No setor automotivo o gás natural tem seu uso como combustível através do chamado gás natural veicular (GNV). Para tanto, o gás é comprimido até cerca de 220 atm em cilindros especiais a serem instalados no veículo. Existem poucos modelos no mercado com motor exclusivo para funcionamento a gás, no entanto é comum a venda e instalação de “kits GNV”, os quais são responsáveis por adaptar motores a gasolina, a álcool e (alguns) a Diesel para utilizarem GNV como combustível alternativo. Do ponto de vista dos consumidores, o principal incentivo é a redução de custos. Embora a compra e instalação do kit GNV seja relativamente alta (maior de R\$ 3.000), para veículos com ampla circulação, tais como táxis, o retorno do investimento pode se dar antes de 1 ano, dada a diferença de preços do GNV em detrimento a outros combustíveis. Além do fator econômico, o gás natural tem expandido o seu uso até mesmo no transporte público, através de políticas ambientais de incentivo, já que pode reduzir em mais de 90% as emissões de particulados e óxidos de enxofre em relação ao diesel (SANTOS, 2002).

Nos setores comercial e residencial o gás natural é visto como alternativa mais econômica à energia elétrica em equipamentos que necessitem de aquecimento ou resfriamento. Desta forma, nas residências o gás natural pode substituir o GLP (gás de cozinha) e a energia elétrica para geração de chama em fogões e churrasqueiras e aquecimento de piscinas, chuveiros e ambientes em geral, podendo também ter uso em secadoras de roupas. Em edificações amplas e com alta circulação de pessoas, normalmente a cogeração se mostra como alternativa mais econômica para resfriamento dos ambientes, substituindo o ar condicionado convencional. Comercialmente, o gás também pode ter outros usos, tais como em caldeiras, equipamentos para cocção, incineradores e geradores de água quente.

O gás natural também é utilizado em muitos países e em elevadas quantidades para a produção de energia elétrica em usinas termelétricas (UTES). Desta forma, o gás natural tem papel altamente estratégico para o suprimento energético mundial. No Brasil, o gás natural é a

segunda maior fonte de energia elétrica depois das usinas hidrelétricas. Quando os reservatórios estão baixos, mais UTEs são acionadas, aumentando consideravelmente o consumo de gás no país. Como o acionamento e consumo das usinas está ligado à situação hidrológica, cujo comportamento de médio prazo é difícil de prever, o consumo de gás para geração elétrica varia consideravelmente com o tempo.

2.2. Introdução ao Gás Natural Liquefeito

Mesmo diante de todos os benefícios já detalhados tanto como energético quanto como matéria-prima, o gás natural tinha alcance relativamente limitado, já que a sua condição gasosa dificulta o seu manuseio e encarece exponencialmente o custo para abastecer mercados muito distantes, perdendo espaço para combustíveis como o óleo combustível e o carvão, que na natureza se apresentam no estado líquido e sólido, respectivamente. O desenvolvimento de tecnologia capaz de liquefazer o gás natural permitiu que uma grande quantidade de energia pudesse ser armazenada em um volume muito menor em relação ao seu estado gasoso, o que viabilizou o seu transporte para distâncias transoceânicas e vem dando nova dinâmica ao mercado deste energético.

2.2.1 Caracterização e Breve Histórico

Pode-se afirmar que Gás Natural Liquefeito (GNL) difere do gás natural convencional apenas no seu estado físico. Para ser levado até o estado líquido, o gás natural deve ser resfriado até $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ – temperatura de liquefação do seu componente mais volátil, o metano –, sob pressão atmosférica. Essa mudança de estado eleva consideravelmente a densidade energética do gás natural, já que o seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes (ALMEIDA; COLOMER, 2013). Além da maior densidade energética, o estado líquido facilita a estocagem e o transporte do gás natural. As suas aplicações coincidem exatamente com as do seu estado gasoso, uma vez que o GNL é regaseificado antes de ser consumido.

A tecnologia de liquefação do gás natural é relativamente recente. A primeira planta de liquefação foi construída em 1938, na Virginia (EUA), para suprir picos de consumo locais durante o inverno (FLOWER, 2010b). Contudo, foi apenas em 1959 que houve o primeiro

carregamento de GNL, com a conversão do navio cargueiro utilizado na Segunda Guerra Mundial em um navio metaneiro com capacidade de 5 mil m³ – hoje a capacidade média dos navios é de 150 mil m³, podendo ser superior a 250 mil m³ –, batizado de *Methane Pioneer*. Esta carga foi originária do Golfo do México e destinou-se a atender o Reino Unido. A partir daí ficou comprovada a viabilidade técnica e econômica do transporte transoceânico do GNL. Cinco anos depois, em 1964, houve o comissionamento da primeira planta comercial de liquefação de gás natural, localizada na Argélia (norte da África), que tinha como objetivo atender ao mercado do Reino Unido (FLOWER, 2010b). A indústria do GNL começou a se desenvolver mais rapidamente após a década de 80, com a elevação do preço do barril de petróleo, e ainda mais rapidamente a partir dos anos 2000, com novo aumento do patamar do barril de petróleo e com o desenvolvimento e evolução das tecnologias de liquefação, transporte e regaseificação do GN.

2.2.2 Importância Mundial – Países Importadores e Exportadores

Tendo iniciado comercialmente a se desenvolver em 1964, o mercado de GNL evoluiu de praticamente zero até quase 260 milhões de toneladas em 2016 (IGU, 2016). Conforme pode ser notado na Figura 2.6, apesar da Europa, através do Reino Unido, ter sido pioneira no consumo de GNL, poucos anos depois o Japão se consolidou como maior consumidor mundial do energético, tendo mantido tal posição até os dias atuais. Tendo em vista suprir sua alta demanda energética e a reduzir sua matriz relativamente poluente (com considerável presença de usinas a carvão), a China tem ampliado consideravelmente o consumo de GNL no país, com potencial inclusive de superar o Japão, o qual tem reduzido o consumo de GNL em função da reativação gradual de suas usinas nucleares. Com a relativa sobreoferta atual de suprimento de GNL, ele tem se tornado inclusive em mercados de menor escala, como a América Central e Latina, principalmente para atender a usinas termelétricas.

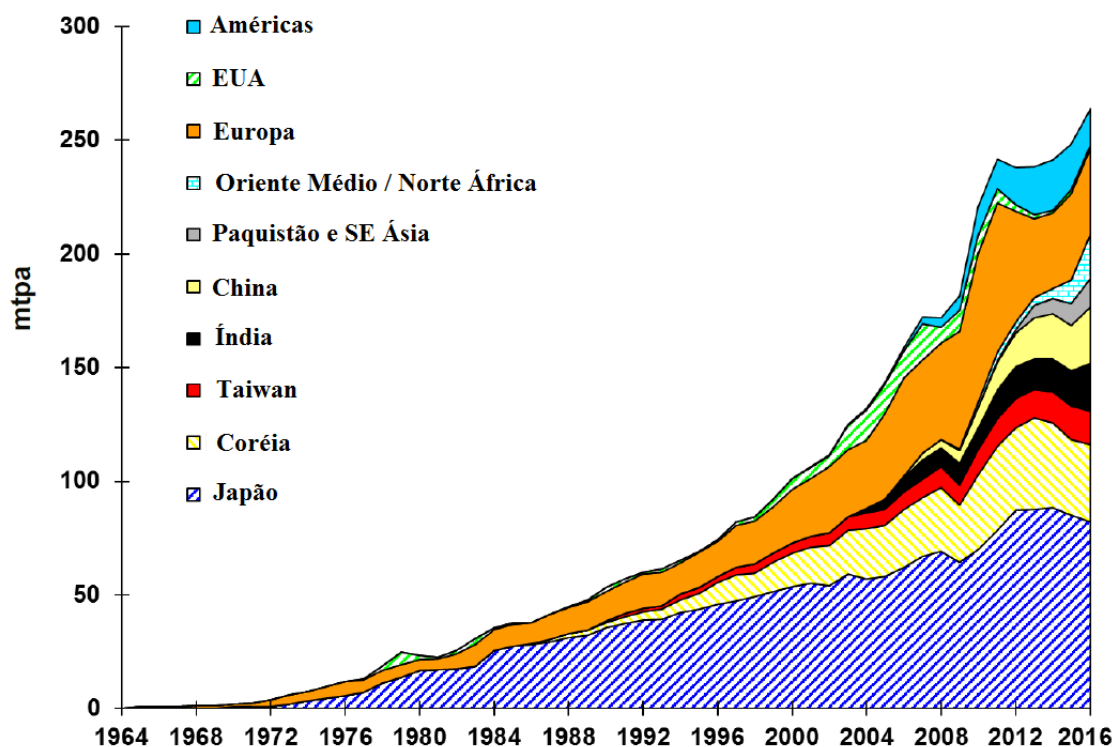


Figura 2.6: Evolução da Demanda de GNL por país (FLOWER, 2016).

Em 2016 o número de países exportadores de GNL atingiu a 18. De acordo com a Figura 2.7, o Catar tem sido o maior exportador mundial de GNL há mais de uma década. Em ordem de importância, os maiores consumidores de GNL são Catar, Austrália, Malásia, Nigéria e Indonésia (IGU, 2016). Com grandes projetos recém-concluídos e outros prestes a entrar em operação, a Austrália espera superar o Catar nos próximos anos. Já os EUA, com o recente “boom” do *shale gas*, tem desativado seus terminais de regaseificação para a construção de grandes projetos de liquefação de GNL, com perspectiva de a médio-longo prazo se tornar líder mundial de suprimento de GNL.

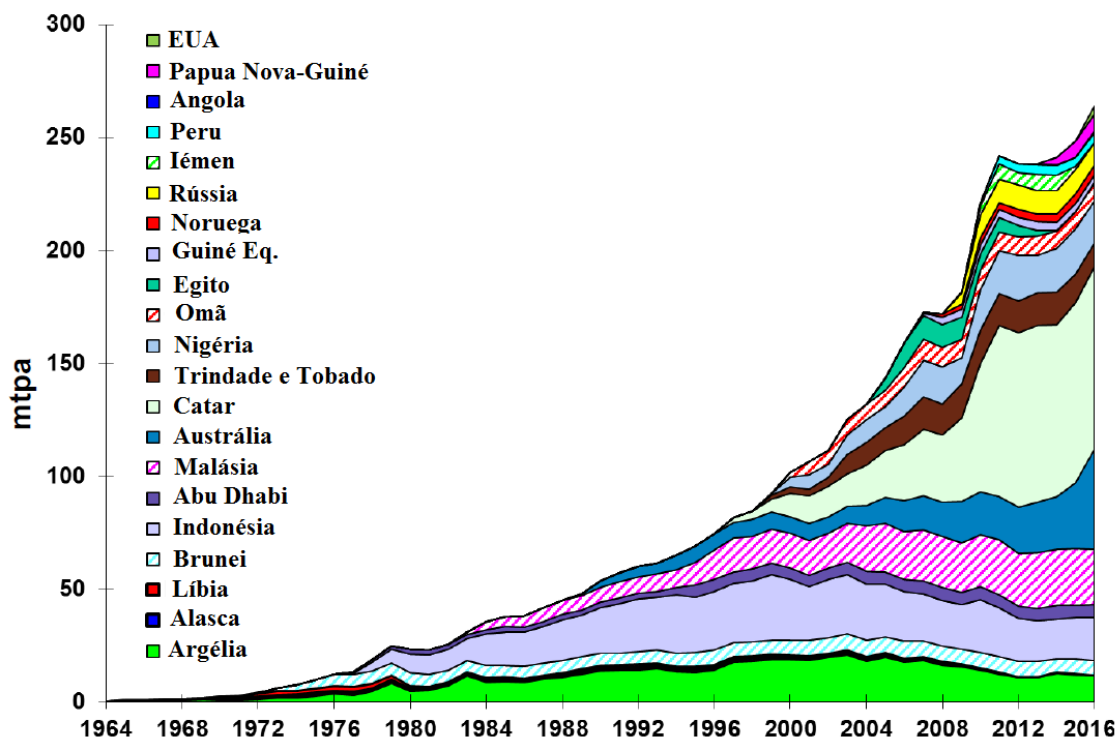


Figura 2.7: Evolução da Oferta de GNL por país (FLOWER, 2016).

2.2.3 Cadeia de Valor do GNL

Dada as suas particularidades, pode-se considerar que o GNL tem a sua própria cadeia de valor, de acordo com o que está detalhado na Figura 2.8.

Desta forma, primeiramente o gás natural extraído do reservatório é conduzido através de gasodutos até uma planta de liquefação, onde será condicionado às condições comerciais e liquefeito, atingindo a condição de GNL. Em seguida o GNL é estocado em navios, os quais serão responsáveis por transportar o energético até o mercado de destino. Chegando à costa, o GNL é descarregado, podendo esta operação ocorrer até tanques de estocagem em terra ou até navios com tanques criogênicos. No caso do armazenamento em terra, o GNL normalmente é conduzido conforme necessidade até um terminal de regaseificação, o qual é responsável por vaporizar o GNL em gás natural e injetá-lo na rede de transporte, sendo assim por fim transportado até o consumidor final, tendo o mesmo destino do gás natural convencional. Já no caso do armazenamento flutuante, este navio normalmente possui planta capaz de regaseificar o GNL, sendo após o gás natural já regaseificado direcionado por gasodutos de transferência até a malha de transporte, onde o gás também será transportado até o consumidor final. Uma variação da cadeia tradicional do GNL, chamada “*Small LNG*” também pode ocorrer para

atendimento de mercados menores. Nela, o transporte de GNL se dá por carretas com tanques criogênicos a partir dos tanques de armazenamento de GNL que são descarregados na costa até o consumidor final, substituindo assim o transporte via gasodutos. Ao chegar ao destino final, o GNL é armazenado em tanques de menor porte e regaseificado em kits compactos de regaseificação.



Figura 2.8: Cadeia Produtiva do GNL (HENRIQUES JR., 2009).

2.2.4 O GNL no Brasil

O Brasil é historicamente consumidor líquido de gás natural, necessitando de importação para suprir a sua demanda de gás (Figura 2.9). Apesar da maior parte do gás consumido ser atendido pela produção doméstica, o país ainda necessita de uma boa parcela de gás importado da Bolívia, volume que contratualmente pode chegar a 30 milhões de m³ por dia. Além do gás importado da Bolívia, o Brasil ainda pode importar gás natural liquefeito, o qual pode vir de diferentes países, como por exemplo Trindade e Tobago e Nigéria.

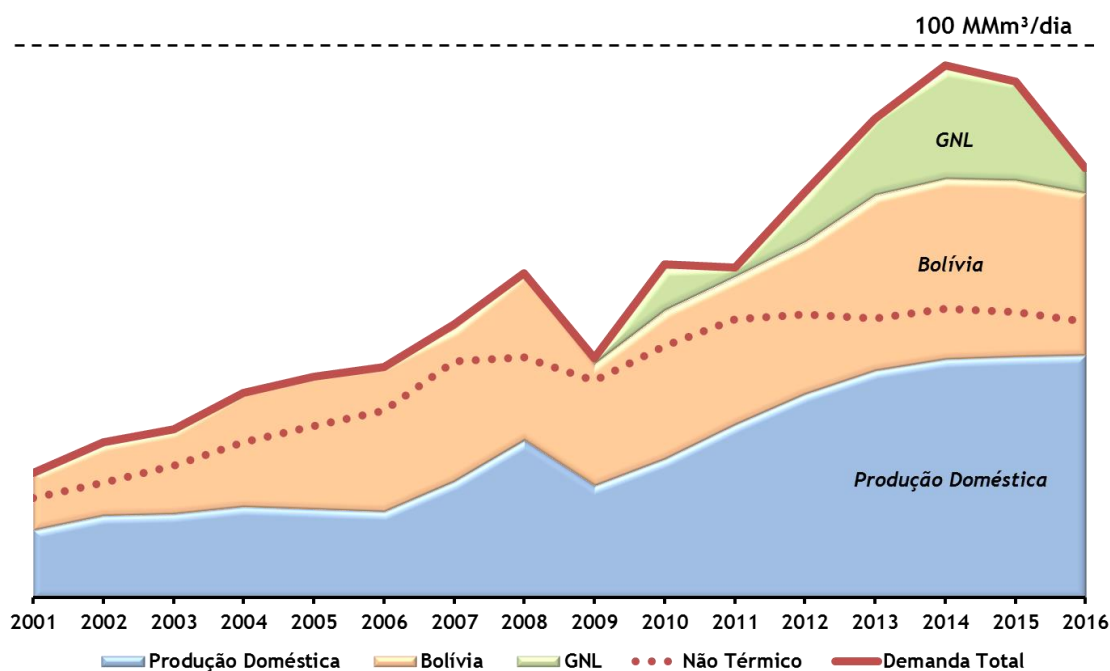


Figura 2.9: Balanço oferta e Demanda no Brasil.

No Brasil a importação de GNL sempre esteve vinculada ao consumo termelétrico. Através do Decreto nº 3.371 do ano de 2000, foi instituído o Programa Prioritário de Termelétricidade (PPT), o qual tinha por objetivo estimular a construção de usinas termelétricas como alternativa à geração hídrica, que é a fonte base da geração brasileira (ANP, 2010). Foi percebido, no entanto, que em períodos de baixa nos reservatórios hídricos e então eventual acionamento total das térmicas a gás natural, não haveria suprimento suficiente para suprir simultaneamente os consumos térmico e não-térmico. Diante deste contexto, e tendo em vista superar eventuais gargalos de atendimento entre sub-regiões da malha de gasodutos de transporte, a Petrobras – até hoje única comercializadora de gás no país – decidiu flexibilizar a oferta de gás natural através da construção de terminais de regaseificação. O processo de regaseificação em si é realizado em navios tipo FSRU (*Floating Storage Regasification Unit*), os quais são capazes de armazenar e regaseificar GNL, sendo estes ancorados próximos aos terminais na costa. Assim, o GNL produzido por diferentes países (Figura 2.7) é carregado em navios tipo LNGC (*Liquefied Natural Gas Carrier*) e estes, após chegarem ao destino, se conectam aos FSRUs através de braços criogênicos, realizando a descarga do GNL.

Como pode ser visualizado na Figura 2.10, atualmente o Brasil possui três terminais de regaseificação de gás natural, localizados em Pecém (CE), Baía de Guanabara (RJ) e na Baía de Todos os Santos (BA). O primeiro a entrar em operação foi o terminal de Pecém (CE), em 2009, o qual era atendido pelo navio FSRU afretado pela Petrobras chamado *Golar Spirit*, com

capacidade de regaseificação de 7 milhões m³/dia. O contrato de afretamento, no entanto, encerrou-se em junho de 2017. O segundo terminal a entrar em operação no Brasil foi o terminal da Baía de Guanabara, em 2010, através da FSRU batizada de *Experience*, inicialmente com capacidade de 14 MMm³/dia, a qual foi expandida alguns anos depois para 20 MMm³/dia. Com o crescimento da produção de gás doméstico vindo do Pré-sal – e consequente menor necessidade do *Experience* no Rio de Janeiro – e encerramento do contrato de afretamento do *Golar Spirit*, a FSRU *Experience* foi deslocada para o terminal de Pecém (CE). O terceiro terminal entrou em operação na Baía de Todos os Santos (BA) em 2014, através da FSRU afretada de nome *Golar Winter*, com capacidade de fornecer 14 MMm³/dia de gás natural regaseificado.

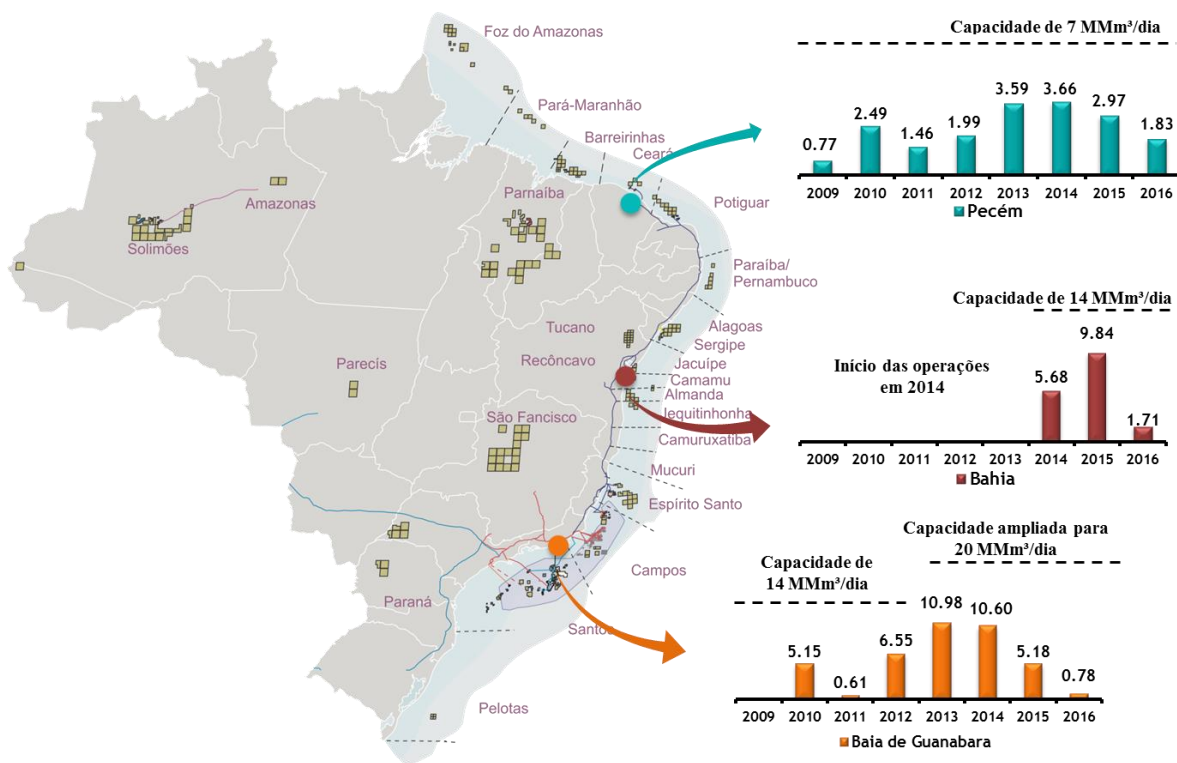


Figura 2.10: Terminais de regaseificação de gás natural no Brasil.

O considerável aumento da produção doméstica brasileira na última década, alavancada pelas grandes descobertas de reservas associadas de petróleo e gás no Pré-sal, tem reduzido a necessidade de utilização de GNL. Contudo, pelo menos dois novos terminais devem ser construídos para atender diretamente a novas usinas termelétricas vencedoras de Leilões de Energia Nova (LEN). Uma destas usinas será construída em Barra dos Coqueiros (SE), com previsão de entrar em operação em 2020. A FSRU responsável por atender à nova usina (UTE

Porto de Sergipe I) terá capacidade de 14 MMm³/dia. Outro novo terminal deve entrar em operação em 2021 em Açu (RJ) para atender à nova usina chamada de UTE GNA I. A *FSRU* vinculada a este terminal também deve ter capacidade de 14 MMm³/dia.

2.3 Processos de Liquefação do Gás Natural

A planta de liquefação é a principal etapa da cadeia produtiva do GNL. Ela será responsável por levar o gás natural da forma gasosa até a líquida, reduzindo o seu volume em aproximadamente 600 vezes e deixando-o na temperatura de -161°C à pressão atmosférica.

2.3.1 Cadeia Integrada de uma Planta de GNL

Uma planta de GNL compreende outras etapas além da própria liquefação do GNL, isto porque o gás úmido deve ser adequadamente tratado antes da produção do gás natural liquefeito. As etapas a qual o gás natural úmido deve ser submetido até chegar ao GNL, as quais somadas se constituem a própria planta de GNL, são mostradas na Figura 2.11.

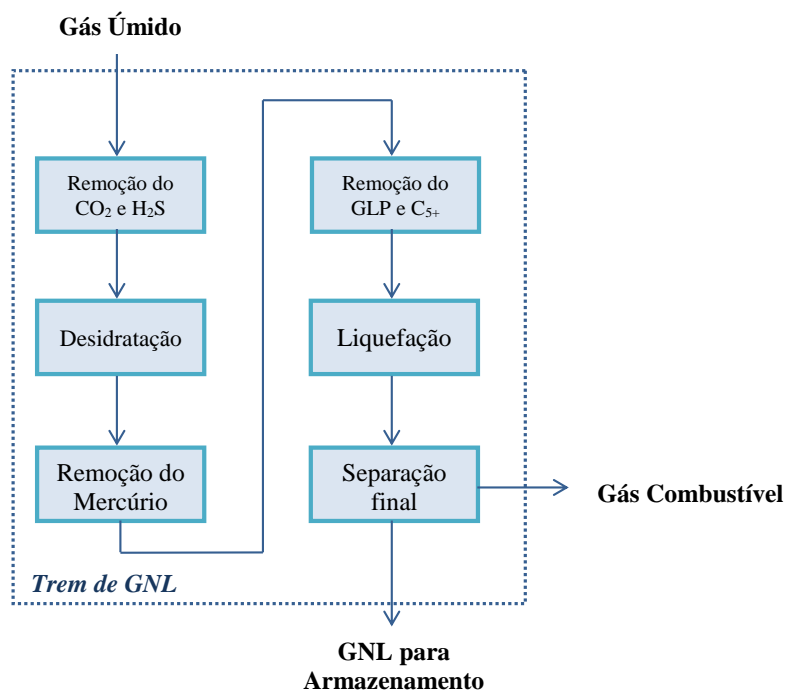


Figura 2.11: Cadeia integrada de uma planta de GNL.

Se o gás a ser liquefeito vier diretamente dos campos produtores, é necessário que ele passe por um tratamento prévio de forma a retirar água, líquidos de GN e impurezas. Até mesmo se o gás vier através de gasodutos, este deve passar por adequação, já que o processo de liquefação exige uma pureza maior do que gás do que a exigida para o gás processado nas UPGNs. Para ser liquefeito, o gás deve ter concentração de CO₂ inferior a 50 ppm e de água menor que 1 ppm, sendo estes limites nas UPGNs iguais a 4.000 ppm e 120 ppm, respectivamente. Também no caso do gás a ser liquefeito, deve ser eliminado traços de mercúrio para evitar corrosão dos equipamentos da planta (ALMEIDA; COLOMER, 2013).

Desta forma, primeiramente o gás úmido é tratado através da remoção do gás carbônico para evitar que haja a sua solidificação com o resfriamento e assim dano aos equipamentos da planta. A remoção do CO₂ usualmente é realizada através de absorção utilizando uma corrente inversa com solução de monoetanolamina (MEA) (PITA, 2006). Em seguida o gás passa pela etapa de desidratação, onde a umidade é drasticamente reduzida – chegando a valores inferiores a 1 ppm. Na sequência é a vez de remover traços de mercúrio, o que é feito através de filtração, com o intuito de evitar corrosão dos trocadores de calor, geralmente feito de alumínio. A próxima etapa envolve o resfriamento parcial do gás a fim de remover os líquidos de gás natural: GLP e C₅₊. É somente na próxima etapa que ocorre a liquefação do gás natural em si. Por fim, o GNL é estocado em tanques criogênicos e parte do vapor que está em equilíbrio no tanque com o líquido é destinado a servir de combustível para a planta de GNL. Ao conjunto de processos e respectivas plantas as quais o gás úmido é submetido até alcançar o estado líquido é comumente chamado de trem de GNL. Quando uma planta de GNL é expandida, o aumento da capacidade de produção normalmente se dá pela construção de um novo trem em configuração paralela ao(s) antigo(s). Vale mencionar ainda que o gás natural liquefeito, apesar de sempre conter alta concentração de metano, pode apresentar diferentes composições, a depender da composição do gás úmido produzido e do tratamento realizado na planta de GNL. Exemplos da composição do gás natural após ser liquefeito de acordo com diferentes origens estão na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Composição típica do GNL de acordo com a origem (PITA, 2006).

| Origem | Metano | Etano | Propano | Butano | Nitrogênio |
|---------------|---------------|--------------|----------------|---------------|-------------------|
| Alaska | 99,72 | 0,06 | 0,0005 | 0,005 | 0,2 |
| Argélia | 86,98 | 9,35 | 2,33 | 0,63 | 0,71 |
| Baltimore EUA | 93,32 | 4,65 | 0,84 | 0,18 | 1,01 |
| New Cork EUA | 98 | 1,4 | 0,4 | 0,1 | 0,1 |
| San Diego EUA | 92 | 5 | 1 | - | 1 |

2.3.2 Tipos de Plantas de GNL

De acordo com a capacidade da planta de GNL, pode-se diferenciar em três tipos:

- *Base load*
- *Peak-shaving*
- *Small Scale*

As plantas *Base load* são as de maior porte e se caracterizam por terem sido projetadas para atender ao mercado mundial de GNL. Normalmente estas plantas são construídas para monetizar exclusivamente um campo (ou campos) de gás natural, sendo este gás posteriormente liquefeito e carregado em navios, podendo este atingir mercados em quaisquer lugares do mundo. Essas plantas usualmente possuem capacidade superior a 3 mtpa (milhões de toneladas por ano) (PETTERSEN, 2010).

As plantas *Peak-shaving* visam a atender a picos de consumo locais de gás natural. Normalmente estas plantas entram em operação em países com inverno rigoroso. Neste período é comum o consumo de gás aumentar significativamente devido ao maior uso de calefação nas residências, necessitando-se da injeção de mais gás na rede de gasodutos. A principal característica deste grupo que a diferencia da *base load* é que as plantas *peak-shaving* se encontram próximas aos mercados finais de consumo. Normalmente possuem baixa capacidade de liquefação, uma média de 100 mil toneladas por ano, porém contam com alta estocagem (ALMEIDA; COLOMER, 2013). Próximo à planta de liquefação usualmente se encontra uma planta de regaseificação de alta capacidade de 6 mil toneladas por dia.

Já as plantas de *small scale* (pequena escala) são destinadas a atender mercados até cerca de 300 km via caminhões com tanques criogênicos, normalmente onde não estão instalados gasodutos, constituindo o chamado “gasoduto virtual”. Estas plantas também podem ser

construídas para atender a usinas termelétricas em áreas remotas. Estas plantas normalmente possuem capacidade até 1 mtpa (RONCEROS, 2008).

2.3.3 O Processo de Liquefação do Gás Natural

A liquefação do gás natural é alcançada basicamente através da utilização do ciclo de refrigeração por compressão padrão (Figura 2.12).

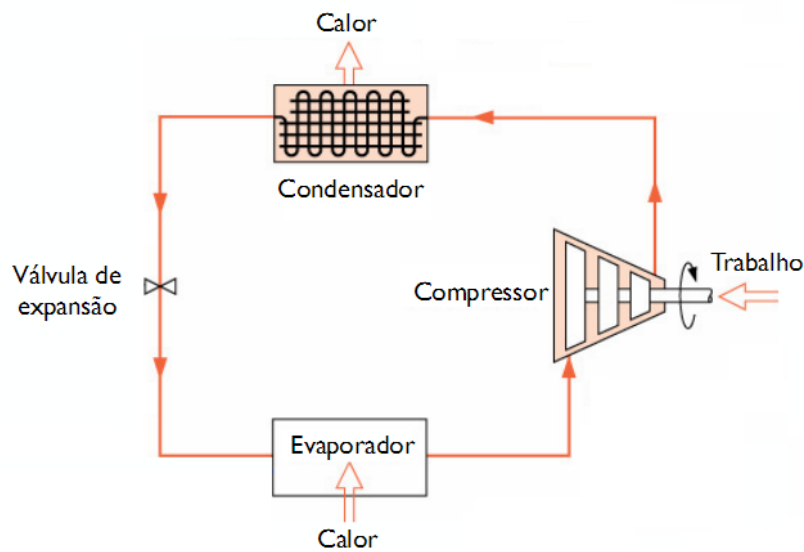


Figura 2.12: Ciclo de refrigeração por compressão (ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015).

O ciclo de refrigeração por compressão envolve basicamente 4 etapas, cada uma ocorrendo por meio de um dos seguintes equipamentos:

- **Compressor:** responsável por aumentar a pressão e a temperatura do gás refrigerante, atingindo um grau mais elevado de energia interna. Isto é possível através da injeção de trabalho de eixo, que por sua vez é realizado através do fornecimento de energia, já que não é um processo termodinamicamente espontâneo. Desta forma, este equipamento promove a movimentação do gás refrigerante durante todo o ciclo.
- **Condensador:** este equipamento promove o resfriamento e condensação do gás refrigerante à alta pressão por meio de trocadores de calor. O calor removido do gás é trocado com o exterior, principalmente durante a mudança de fase, através do calor latente.

- **Válvula de expansão (Joule-Thompson):** esta válvula promove a rápida redução da pressão do refrigerante (agora líquido) e consequente diminuição da sua temperatura, deixando-o no estado de equilíbrio líquido-vapor.
- **Evaporador:** neste equipamento o refrigerante continua o processo de vaporização até se encontrar novamente totalmente no estado gasoso, completando o ciclo. A vaporização total do refrigerante acontece através da troca de calor com o exterior. Aplicando-se ao processo produtivo do GNL, é nesta etapa que o gás natural perde calor ou energia para o refrigerante, resultando na sua condensação.

Para entender como é possível o funcionamento contínuo do ciclo de refrigeração por compressão, faz-se necessário entender também o comportamento das propriedades físicas do fluido refrigerante ao percorrer cada etapa do ciclo. Para um refrigerante puro, têm-se os seguintes comportamentos (Figura 2.13):

- **1 – 2:** ao passar pelo compressor, o refrigerante, totalmente no estado gasoso, eleva a sua pressão e temperatura mantendo sua entropia constante.
- **2 – 3:** no condensador o gás refrigerante é resfriado ($2 - 2'$) e condensado. Como é de senso comum, a mudança de fase de uma substância pura se dá à temperatura constante.
- **3 – 4:** agora no estado líquido, o refrigerante passará pela válvula Joule-Thompson, reduzindo a sua pressão e temperatura até os níveis do início do ciclo. Este processo acontece à entalpia constante, resultando na vaporização parcial do fluido refrigerante.
- **3 – 4:** no evaporador o fluido refrigerante recebe calor, promovendo a sua total vaporização. Este processo acontece à pressão e temperatura constante.

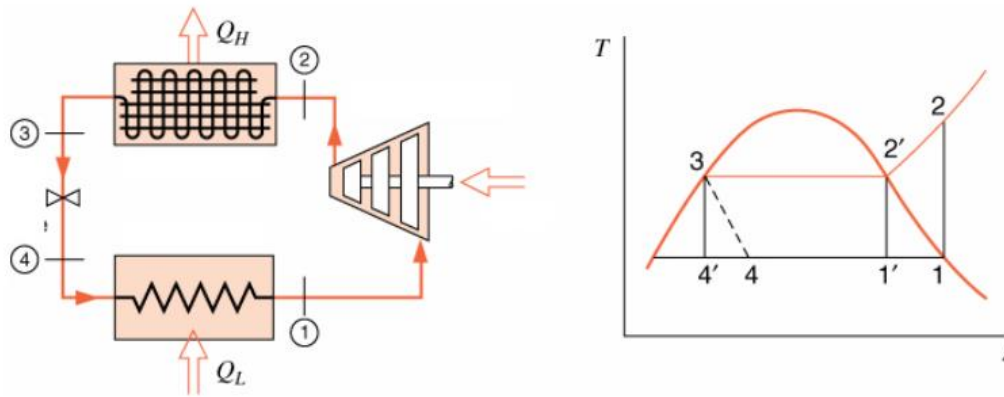


Figura 2.13: Diagrama Temperatura (T) x Entropia (s) de um refrigerante puro para o ciclo de refrigeração por compressão (ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015).

Pode-se dizer que os processos descritos acima para um ciclo de refrigeração por compressão são os mesmos percorridos pelo refrigerante no processo de liquefação do gás natural, porém, para um processo em cascata, pelo menos três ciclos consecutivos com diferentes refrigerantes (puros ou misturas) são realizados. Já os processos não-cascata sempre se utilizam de pelo menos uma mistura refrigerante, a qual terá comportamento diferente do descrito anteriormente para o um componente puro, já que se trata uma mistura de hidrocarbonetos (C_1 a C_5).

2.3.4 Tecnologias de Liquefação do Gás Natural

São muitos os tipos de processos que podem ser utilizados para liquefazer o gás natural. Como a etapa de liquefação envolve um alto gasto energético, desde o princípio da comercialização do GNL as empresas têm investido fortemente na obtenção de melhorias e otimizações dos processos produtivos de forma a ampliar a capacidade das plantas e torna-las mais eficientes. Desta forma, em geral tais processos são patenteados pelas empresas, o que obrigam as companhias concorrentes a buscarem soluções próprias, e assim novos processos surgem. A Figura 2.14 traz os principais processos de liquefação comerciais em operação hoje.

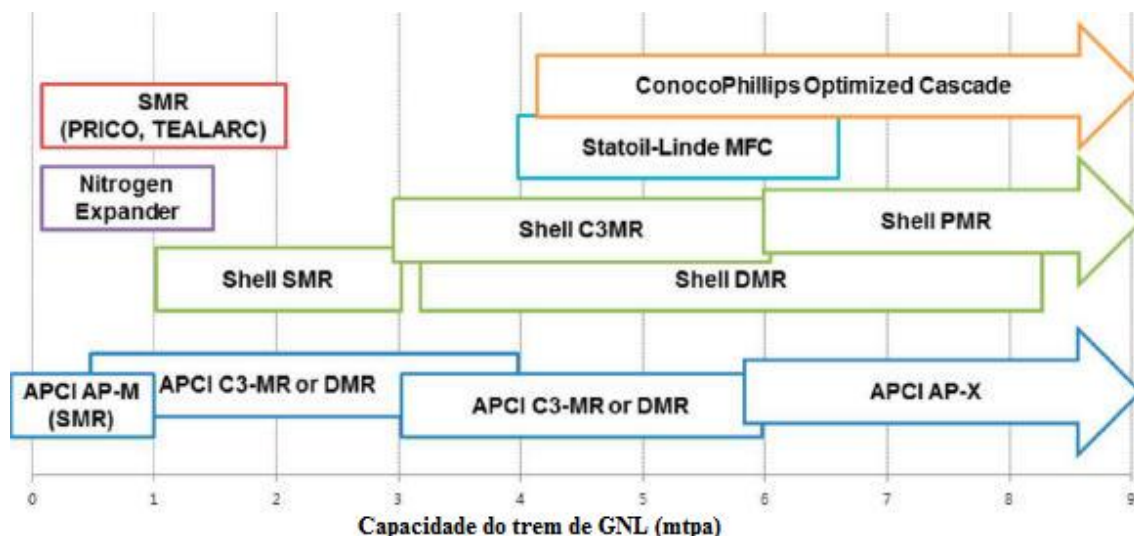


Figura 2.14: Tipos de processos de liquefação do GN e respectivos tamanhos de trem (LIM; CHOI; MOON, 2013).

Segundo a International Gas Union (2017), mais da metade da capacidade instalada hoje é do processo *Propane Precooled Mixed Refrigerant (C3-MR)*, estando o processo *Optimized Cascade* em segundo lugar com 18%. Espera-se, inclusive, um incremento de novos projetos utilizando estas tecnologias até 2022 (Figura 2.15).

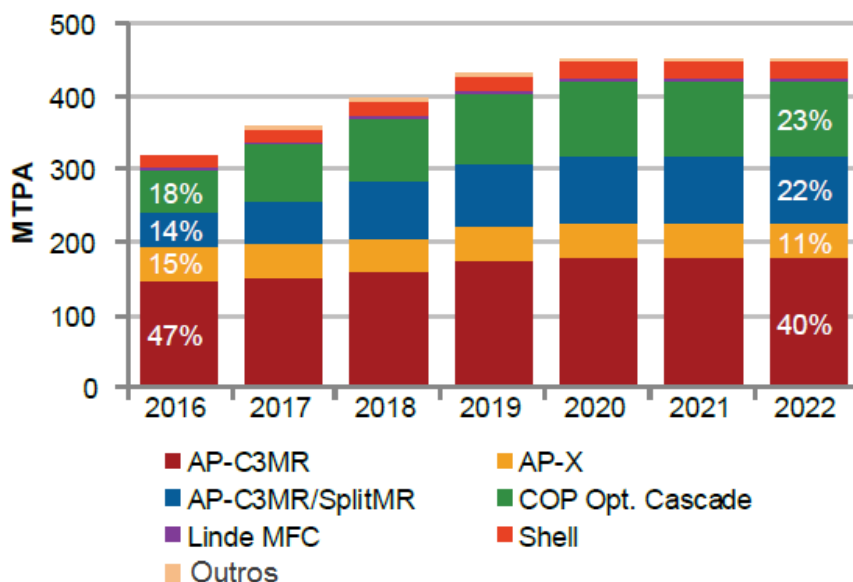


Figura 2.15: Capacidade instalada de acordo com o processo de liquefação (IGU, 2017).

Embora haja uma elevada gama de processos de liquefação, na prática são poucos os fatores que os diferenciam. Basicamente a classificação dos processos se dá em função do número de ciclos de refrigeração e do tipo de refrigerante utilizado, conforme visto na Tabela 2.6. O tipo de refrigerante utilizado desempenha papel fundamental no processo de liquefação

(XU et al., 2013). Podem ser utilizados refrigerantes puros ou uma mistura. Esses refrigerantes normalmente são hidrocarbonetos extraídos do próprio gás natural. No caso da mistura refrigerante, a composição pode conter do metano ao pentano (C₁-C₅).

Tabela 2.6: Principais processos de liquefação do gás natural.

| Processo de Liquefação | Número de Ciclos de Refrigeração | Descrição |
|--|---|---|
| <i>Single Mixed Refrigerant</i> (SMR) | 1 | Liquefação com mistura refrigerante. |
| <i>Propane Precooled Mixed Refrigerant</i> (C3-MR) | 2 | Pré-resfriamento com propano e liquefação com mistura refrigerante. |
| <i>Dual Mixed Refrigerant</i> (DMR) | 2 | Pré-resfriamento com mistura refrigerante e liquefação com outra mistura refrigerante. |
| <i>Parallel Mixed Refrigerant</i> (PMR) | 2 | Ciclos de Pré-resfriamento e de liquefação com uso de mistura refrigerante (entrando em paralelo). |
| <i>Optimized Cascade</i> | 3 | Três ciclos de refrigeração/liquefação com refrigerantes puros (propano, etileno e metano). |
| <i>Mixed Fluid Cascade</i> (MFC) | 3 | Três ciclos de refrigeração/liquefação com misturas refrigerantes (diferentes). |
| <i>Nitrogen Expander</i> | 1 ou mais | Liquefação com uso de nitrogênio como refrigerante. |
| AP-X | 3 | Pré-resfriamento com uso de propano, liquefação com uso de mistura refrigerante e sub-resfriamento com uso de nitrogênio. |

2.3.5 O Processo de Liquefação em Cascata

Os processos em cascata utilizam pelo menos 3 ciclos de refrigeração, sendo utilizado normalmente um refrigerante puro diferente em cada um deles, com volatilidade crescente do refrigerante a cada ciclo. Num processo de liquefação em cascata clássico (Figura 2.16), o gás natural devidamente tratado passa primeiramente por um trocador de calor no qual se utiliza propano como refrigerante; em seguida segue para outro trocador de calor, agora utilizando etileno como refrigerante; por fim, o gás é conduzido a um terceiro trocador de calor, onde permuta calor com o metano.

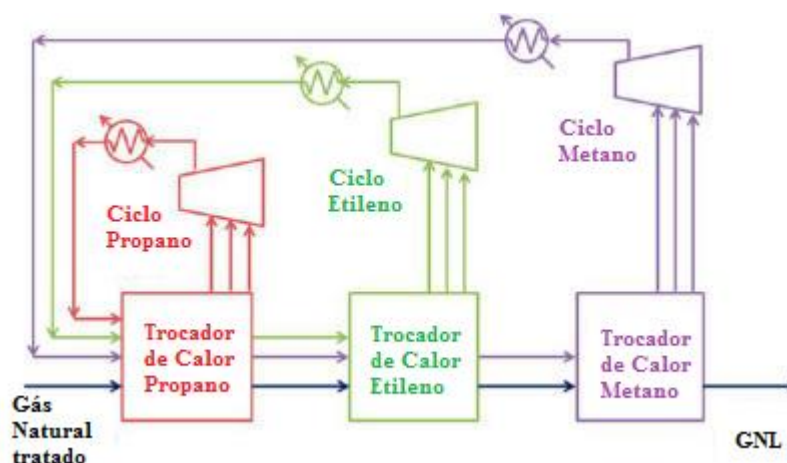


Figura 2.16: Processo de liquefação em cascata (LIM; CHOI; MOON, 2013).

A Figura 2.17 mostra o caminho percorrido pelo gás natural da condição ambiente até a sua liquefação para um processo cascata. Também é mostrado o caminho inverso percorrido pelos refrigerantes, os quais recebem calor do gás. Nota-se que, como os refrigerantes são puros, a troca de calor se dá a temperaturas constantes, uma das principais características do processo de liquefação em cascata.

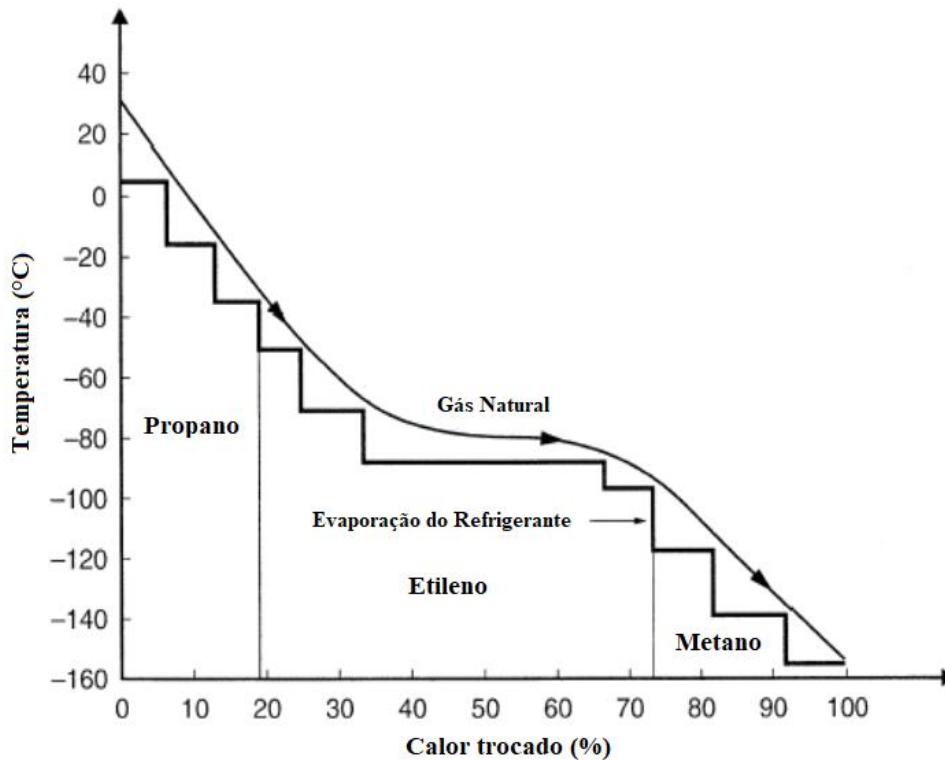


Figura 2.17: Calor Trocado (%) x Temperatura (°C) entre o gás natural e refrigerantes durante o processo de liquefação em cascata (PETTERSEN, 2010).

2.3.6 O Processo *Single Mixed Refrigerant (SMR)*

Como visto anteriormente, o Processo *Single Mixed Refrigerant* é caracterizado por apresentar apenas um ciclo de refrigeração e por utilizar como refrigerante uma mistura. Um diagrama simplificado do processo SMR é apresentado na Figura 2.18. Percebe-se que o ciclo deste processo se assemelha muito ao do ciclo de refrigeração por compressão padrão, porém com maior complexidade dos equipamentos e presença da mistura refrigerante ao invés de um refrigerante puro. O equipamento de maior complexidade e maior importância no processo de liquefação do gás natural é o trocador de calor principal (HASAN; KARIMI; ALFADALA, 2007). Normalmente o trocador utilizado é um trocador de calor em espiral, contendo múltiplas correntes quentes em contracorrente com uma corrente fria (Figura 2.19).

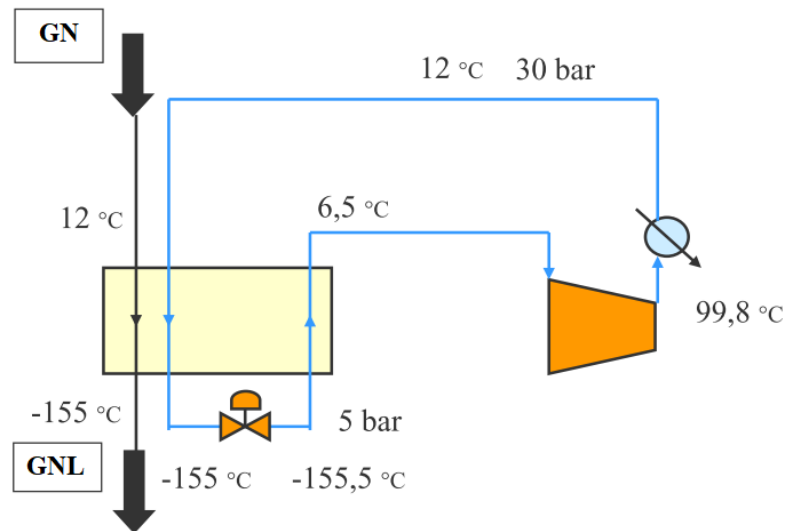


Figura 2.18: Diagrama simplificado do Processo *Single Mixed Refrigerant* (PETTERSEN, 2010).



Figura 2.19: Trocador de calor em espiral (PETTERSEN, 2010).

Através da Figura 2.20 é possível verificar o comportamento do refrigerante ao passar por cada equipamento do processo. Primeiramente, a mistura refrigerante, ao passar pelo compressor, adquire maior pressão e temperatura. Em seguida, a mistura passa por um cooler, tendo assim a sua temperatura diminuída, porém mantendo a sua pressão elevada. A MR, é conduzida através do trocador de calor principal, onde paralelamente ao gás natural é resfriada. Depois disso a mistura passa por uma válvula Joule-Thompson, reduzindo abruptamente a sua

pressão. A MR então é novamente conduzida até o trocador de calor principal, onde em contracorrente resfria o gás natural e a corrente da MR descrita anteriormente, fechando o ciclo.

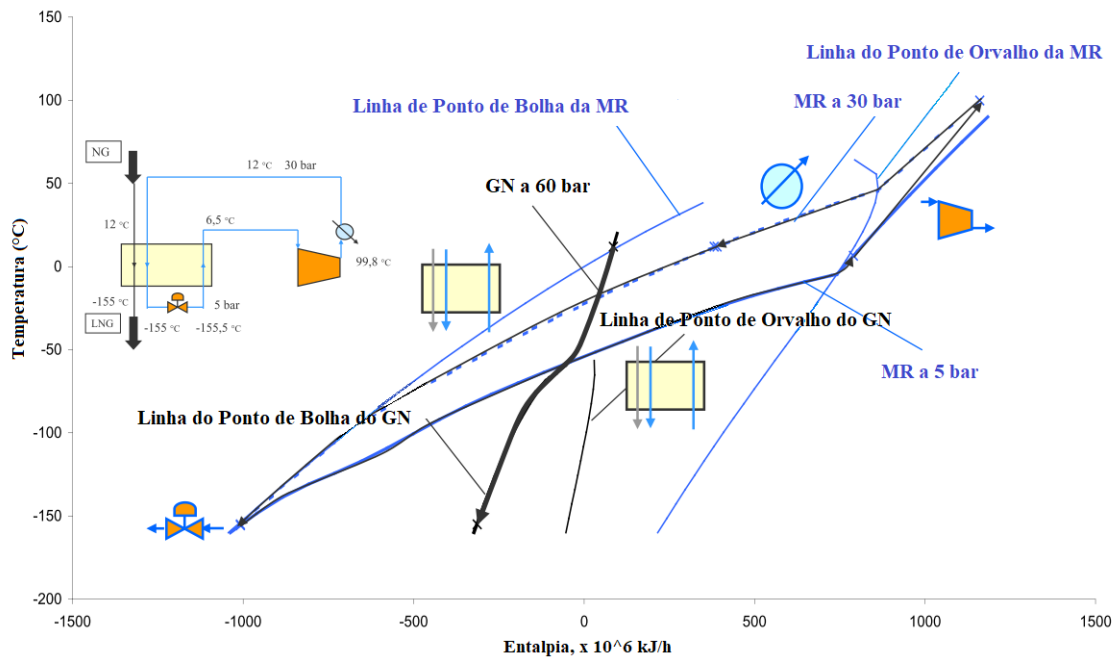


Figura 2.20: Diagrama Temperatura x Entalpia para o Processo *Single Mixed Refrigerant* (PETTERSEN, 2010).

Uma das principais vantagens deste processo reside justamente na utilização da mistura refrigerante, a qual permite uma troca de calor mais eficiente e harmoniosa com o gás natural (XU et al., 2013), como pode ser visto na Figura 2.21. Isso é possível porque a MR vaporiza ao longo de uma faixa de temperaturas até mesmo para uma mesma temperatura, ao contrário de um refrigerante puro que muda de fase numa única temperatura à pressão constante.

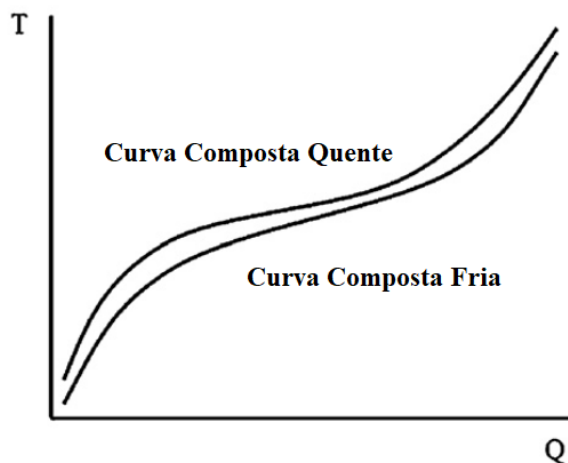


Figura 2.21: Curvas compostas para o Processo Single Mixed Refrigerant (HATCHER; KHALILPOUR; ABBAS, 2012).

2.3.7 Literatura Essencial para o Estudo

Este tópico tem por objetivo apresentar um compilado de outros trabalhos importantes disponíveis na literatura (não esgotáveis) – contendo autores e resumo dos objetivos e das conclusões de cada trabalho – focados na otimização da mistura refrigerante e/ou do processo *Single Mixed Refrigerant*. Tendo em vista a ampla gama estudos realizados na área de liquefação do gás natural, são apresentados a seguir aqueles que se fizeram essenciais para a construção do estudo e posterior interpretação dos resultados.

- De acordo com Cao et al. (CAO; LIU; XU, 2016), uma composição correta e balanceada da mistura refrigerante é a chave para um processo de liquefação eficiente. Desta forma, estes autores utilizaram um Algoritmo Genético (AG) implementado no simulador Aspen Plus com o intuito de otimizar a composição da mistura refrigerante no processo SMR. Para verificar a robustez dos dados encontrados, a rotina de otimização realizada envolveu 9 repetições, sendo a exergia de diversos equipamentos analisadas e comparadas. Os autores identificaram que o trocador de calor é o principal responsável pela perda de energia no processo, e que altas eficiências podem ser obtidas para diferentes composições de refrigerante. Isso indica que a otimização pode ser facilitada

pela fixação da composição de dois dos componentes da mistura.

- De forma semelhante, Xu et al.(XU et al., 2013) também otimizaram a mistura refrigerante utilizando um algoritmo genético em conjunto com o Aspen Plus para o processo SMR, porém fixando as pressões do processo e variando a temperatura ambiente. Eles concluíram que quanto maior for a temperatura ambiente, maior deve ser a vazão da mistura refrigerante e a presença dos componentes mais pesados da mistura para que sejam atingidas melhores condições operacionais.
- Kahn et al. (2013) propuseram um método novo para definir a composição do refrigerante, a qual é baseada nos pontos de ebulição dos componentes puros, sendo os processos SMR e C3MR otimizados em função da exergia. Como resultado, os autores chegaram a uma economia de 30% e 13% para as etapas de compressão, respectivamente. Além disso, foi descoberto que o propano e o etano são os componentes mais importantes durante a otimização da MR.
- Lee et al. (2002) apresentaram um método para determinação da mistura refrigerante utilizando conceitos e leis da termodinâmica em conjunto com programação não linear. Os autores destacaram que as variáveis chave que afetam a performance do processo de liquefação são os níveis das pressões de condensação e evaporação, a vazão da mistura refrigerante e a composição da mistura refrigerante. Basicamente, o método proposto envolve a definição de valores iniciais para estas variáveis, modificação da curva composta fria, otimização da MR objetivando atingir a curva composta fria modificada, verificação da ocorrência de cruzamento das curvas compostas e alteração da vazão da mistura refrigerante e pressões do processo. Estas etapas são repetidas até que as curvas compostas estejam o mais próximas possíveis sem que haja cruzamento de temperaturas. Para verificar a eficácia do método, os autores aplicaram o método em três casos de estudos envolvendo o processo PRICO (SMR).

- Aspelund et al. (2010) desenvolveram uma ferramenta para otimizar a vazão e composição da mistura refrigerante e as principais variáveis operacionais do processo PRICO utilizando os métodos Pesquisa Tabu e Nelder-Mead Downhill Simplex (NMDS) incorporados na simulador HYSYS. Embora não haja certeza de que os métodos meta heurísticos atinjam a melhor solução, a ferramenta utilizada economiza tempo computacional na medida que concentra as buscas locais apenas em áreas promissoras.
- Mokarizavi et al. (2010) também utilizaram uma otimização estocástica (algoritmo genético) para otimizar o processo PRICO. Feito isso, eles realizaram uma análise da exergia dos principais equipamentos do processo. Os resultados indicaram que os compressores e o trocador de calor principal são os equipamentos mais irreversíveis do processo de liquefação.
- O mesmo algoritmo foi utilizado por Nogal et al. (2008) para alcançar a melhor mistura refrigerante para o processo SMR. Eles também analisaram o efeito de uma compressão multiestágios, concluindo que a utilização de sucessivos estágios pode conduzir a uma potência total de compressão e vazão da MR menores, em troca de uma maior razão de compressão total. Em seguida, os autores também realizaram uma análise da exergia dos principais equipamentos.
- Levando em consideração o elevado números de incertezas do processo de liquefação, Mortazavi et al. (2013) propuseram um método chamado *Gradient Assisted Robust Optimization (GARO)*, no qual se baseia na expansão das séries de Taylor. Em estudo posterior, os autores utilizaram o método GARO no processo de liquefação APCI para buscar a mistura refrigerante mais eficiente e ao mesmo tempo mesmo sensível a variações na composição do gás natural. Embora as composições da MR obtidas pudessem operar em conjunto com diferentes composições do gás natural, ao contrário

das misturas ótimas encontradas por diversos autores, maiores valores de potência foram necessários.

- Tak et al. (2015) mensuraram o efeito da compressão multiestágios através de 12 diferentes configurações, encontrando que a adição de uma bomba ao processo gera menor trabalho específico do que adicionar novo estágio de compressão ou do que reduzir a temperatura mínima interna, a qual representa a mínima diferença observada entre as curvas compostas quente e fria ao longo da troca térmica.
- Mokarizadeh et al. (2010) procuraram encontrar soluções para o problema da variação (ou incerteza) da composição do gás natural ao aplicar o método GARO a uma planta com o processo APCI. Segundo os autores, a composição da mistura refrigerante e a eficiência do processo de liquefação são muito sensíveis às variações da composição do gás natural.

Capítulo 3

3. Estudo de flexibilidade do processo SMR via otimização

3.1. Aspectos Computacionais e Dados do Problema

De forma a considerar a grande gama de concentrações que o gás natural pode contar, Tak et al. (2015) estudaram e analisaram três composições distintas do gás natural, listadas na Tabela 3.1. Essa diferença se deve a vários fatores, principalmente em função das características dos poços de produção e em razão da viabilidade econômica em se investir na separação das frações de etano, propano e butano.

Tabela 3.1: Tipos de composições de gás natural analisadas (%) (TAK et al., 2015).

| GN | Tipo | N ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | i-C ₄ H ₁₀ | n-C ₄ H ₁₀ |
|-----|-------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| GN1 | Gás Pobre | 0,2 | 91,3 | 5,4 | 2,1 | 0,5 | 0,5 |
| GN2 | Gás Rico | 0,7 | 82,0 | 11,2 | 4,0 | 1,2 | 0,9 |
| GN3 | Metano Puro | 0,0 | 100,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Entretanto, assim como em outros artigos, os autores propuseram uma otimização da mistura refrigerante para um tipo específico de gás natural. Uma análise do efeito das

composições otimizadas da MR para diferentes concentrações de gás natural nas condições operacionais do processo de liquefação não foi realizada.

Desta maneira, este trabalho tem a intenção de, primeiramente, otimizar o processo SMR considerando as mesmas composições analisadas por Tak et al. (2015) (Tabela 3.1), tendo como variáveis: a composição da mistura refrigerante, a temperatura de saída quente da MR, a queda de pressão da válvula Joule-Thompson e a razão de compressão de cada um dos dois compressores. A função objetivo utilizada foi o trabalho de compressão total. Nos processos de refrigeração, minimizar o trabalho de eixo equivale a reduzir as irreversibilidades do processo (AUSTBØ; LØVSETH; GUNDERSEN, 2014). Como restrição do processo, foi considerada que a temperatura mínima interna deveria ser igual ou maior que 2°C, que representa a mínima diferença de temperatura entre as correntes quentes e frias ao longo do trocador de calor.

Como resultado da otimização para cada composição de gás natural, uma composição ótima de mistura refrigerante foi obtida (Fase 1). Após a primeira rodada de otimização, os cenários foram mesclados e foram utilizadas composições fixas de mistura refrigerante. Para cada par de gás natural e mistura refrigerante foram otimizadas as condições operacionais do processo novamente (Fase 2). Por fim, é proposta uma nova otimização integrada do processo SMR considerando simultaneamente as três concentrações de gás natural, com o intuito de se obter uma única composição ótima para a mistura refrigerante (Fase 3). Nesta etapa, além de cada componente da mistura refrigerante ser considerado como variável do processo, a vazão da mistura refrigerante destinada a cada ciclo – e tipo de gás natural – também é otimizada por meio de um *splitter*. As demais variáveis também são otimizadas de forma independente para cada ciclo. A metodologia utilizada pelo trabalho está resumida de acordo com a Figura 3.1.

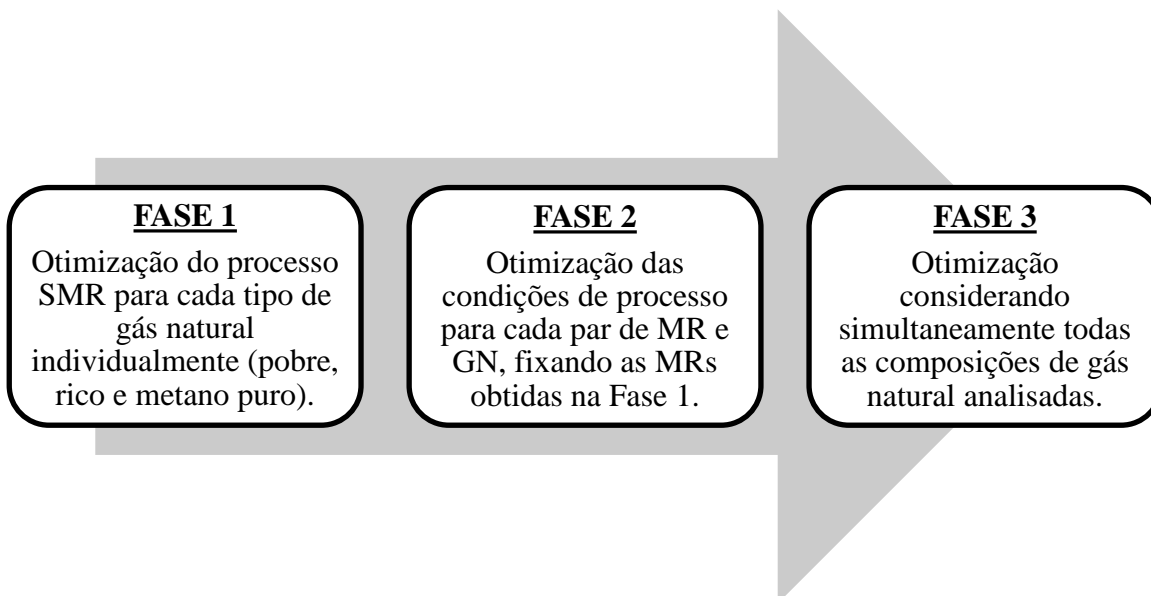


Figura 3.1: Fases da metodologia do trabalho.

As simulações do processo Single Mixed Refrigerant (Figura 3.1) foram todas realizadas no software *Integrated Simulation Environment (iiSE)*, versão 1.6. Este é um simulador de processos orientado por equações, o qual inclui tanto códigos de busca globais e locais para otimização de processos. Para as propriedades termofísicas, foi utilizada a Equação de Peng-Robinson (AUSTBØ; LØVSETH; GUNDERSEN, 2014), a qual é renomada nas operações com processos envolvendo hidrocarbonetos. Os parâmetros de processo foram os mesmos utilizados por Tak et al. (2015), os quais são descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Premissas e parâmetros de processo.

| Parâmetros | Valores |
|-------------------------|---------|
| <i>Gás Natural</i> | |
| Temperatura de entrada | 25 °C |
| Pressão de entrada | 55 bar |
| Vazão mássica | 1 kg/s |
| Pressão de saída do GNL | 1 bar |
| Fração de vapor do GNL | 0 |

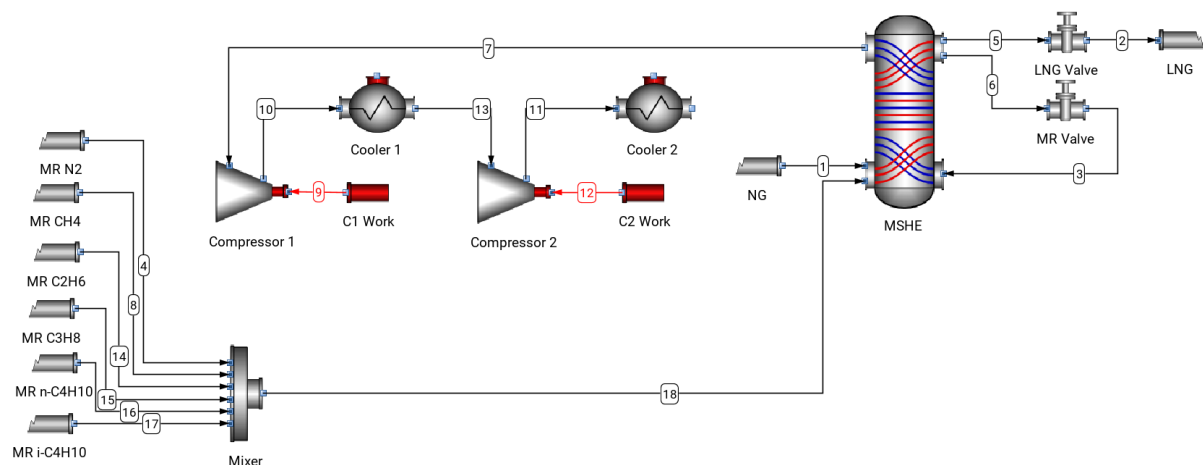
| <i>Mistura Refrigerante</i> | |
|---|-------|
| Temperatura da MR depois dos coolers | 30 °C |
| <i>Equipamentos</i> | |
| Perda de carga no trocador de calor (por passe) | 1 bar |
| Intervalos do trocador de calor (por passe) | 30 |
| Perda de carga nos coolers | 0 bar |
| Eficiência isentrópica dos compressores | 80% |

Devido aos complexos modelos termodinâmicos envolvidos na simulação do processo de produção do GNL, as otimizações dos processos de liquefação do gás natural normalmente são realizados de duas maneiras: usando um algoritmo avançado de otimização global, porém para um modelo de processo simplificado; ou utilizando um algoritmo de busca local, mas com um modelo de processo rigoroso (AUSTBØ; LØVSETH; GUNDERSEN, 2014). Neste trabalho, a rotina de otimização de cada cenário foi conduzida sempre considerando um modelo rigoroso em duas etapas: a primeira utilizando o algoritmo global (FLOUDAS; GOUNARIS, 2009) (LIU et al., 2017); e a segunda (refinamento) com o uso do algoritmo derivativo-local MMA (*Method of Moving Asymptotes*) (ZILLOBER, 1993). Para garantir que o espaço de otimização foi devidamente examinado, o método DiRect foi configurado para percorrer 10.000 simulações. Para estas 10.000 rotinas foi necessário menos de 4 horas de otimização para as fases 1 e 2 e em torno de 8 horas para a fase 3, em uma máquina de especificação Intel Core 2 Duo E7500 CPU@ 2,93GHz CPU com 4 Gb de memória RAM. O algoritmo DiRect requer o estabelecimento de limites mínimo e máximo para cada variável, sendo estes valores importantes para a convergência da otimização (Tabela 3.3). Os limites mínimo e máximo de cada variável foram definidos com base nos resultados de artigos, assim como em valores obtido a partir de exercícios de otimização com o uso de algoritmos local Nelder-Mead, que não necessita de premissas de fronteira.

Tabela 3.3: Limites mínimo e máximo assumidos para o algoritmo de otimização global.

| Variável | Mínimo | Máximo |
|--|--------|--------|
| Vazão do Refrigerante (gmol/s) | 100 | 300 |
| N ₂ (gmol/s) | 0 | 60 |
| CH ₄ (gmol/s) | 0 | 60 |
| C ₂ H ₆ (gmol/s) | 0 | 100 |
| C ₃ H ₈ (gmol/s) | 0 | 10 |
| n-C ₄ H ₁₀ (gmol/s) | 0 | 60 |
| i-C ₄ H ₁₀ (gmol/s) | 0 | 60 |
| Razão de Compressão | 2 | 6 |
| Temperatura de saída da corrente quente da MR (°C) | -180 | -150 |
| Queda de pressão na válvula MR (bar) | 10 | 30 |

As otimizações foram realizadas nas Fases 1, 2 e 3 seguindo o diagrama do Processo *Single Mixed Refrigerant* mostrado na Figura 2.18, o qual, após ser incorporado no simulador iiSE, resultou nos diagramas da Figura 3.2, Figura 3.3 e Figura 3.4, respectivamente.

**Figura 3.2:** Diagrama do Processo SMR aplicado à Fase 1.

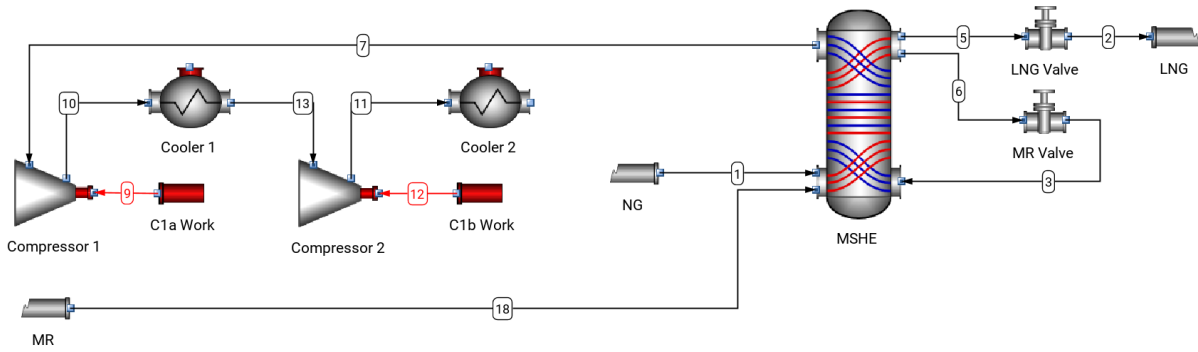


Figura 3.3: Diagrama do Processo SMR aplicado à Fase 2.

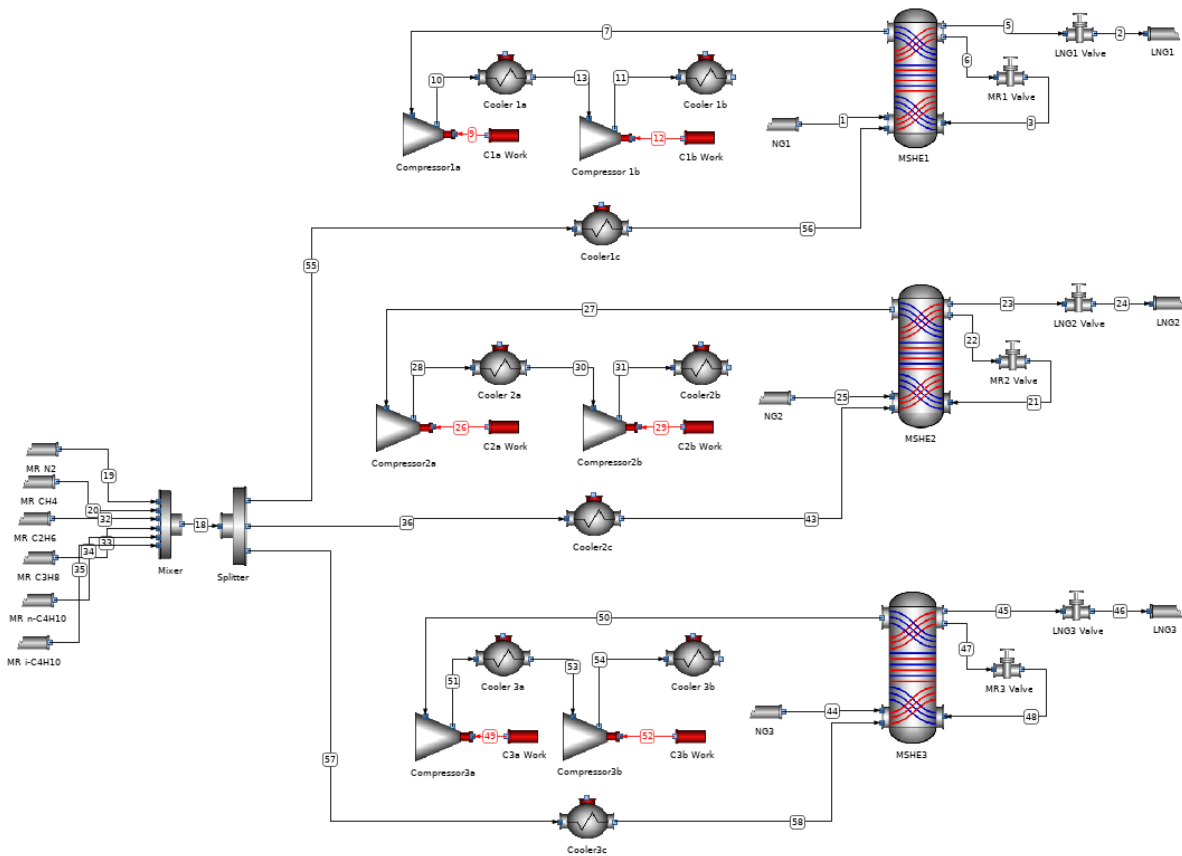


Figura 3.4: Diagrama do Processo SMR aplicado à Fase 3.

Embora o ciclo não esteja visivelmente fechado nos diagramas, no simulador foram incorporadas condições de igualdade entre a saída do cooler e as correntes de mistura refrigerante — o iiSE é um simulador orientado por equações. Na Figura 3.2 e na Figura 3.4

(fases 1 e 3, respectivamente), cada componente da mistura refrigerante foi inserido na forma pura com o intuito de otimizar as vazões individualmente, sendo, após o *mixer*, misturados de forma a se alcançar a melhor mistura refrigerante para cada tipo de gás natural. Por outro lado, no caso mostrado da Figura 3.3 (Fase 2), a mistura refrigerante foi inserida como um único composto com composição fixa, a qual foi encontrada na Fase 1.

3.2. Resultados e Discussões

3.2.1 Fase 1

A Figura 3.5 mostra a composição ótima da mistura refrigerante alcançada para cada tipo de gás natural na Fase 1. Na Figura 3.6, as composições mostradas para cada tipo de mistura na perspectiva de representação percentual.

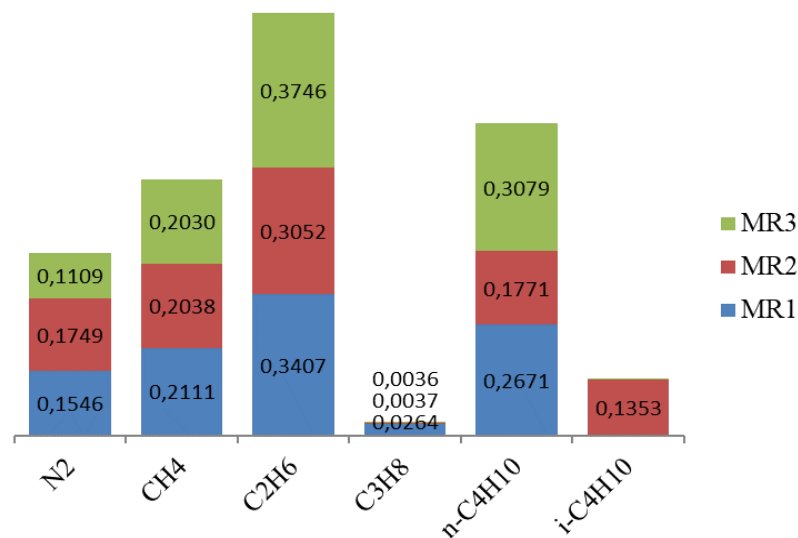


Figura 3.5: Composições ótimas das misturas refrigerantes obtidas na Fase 1.

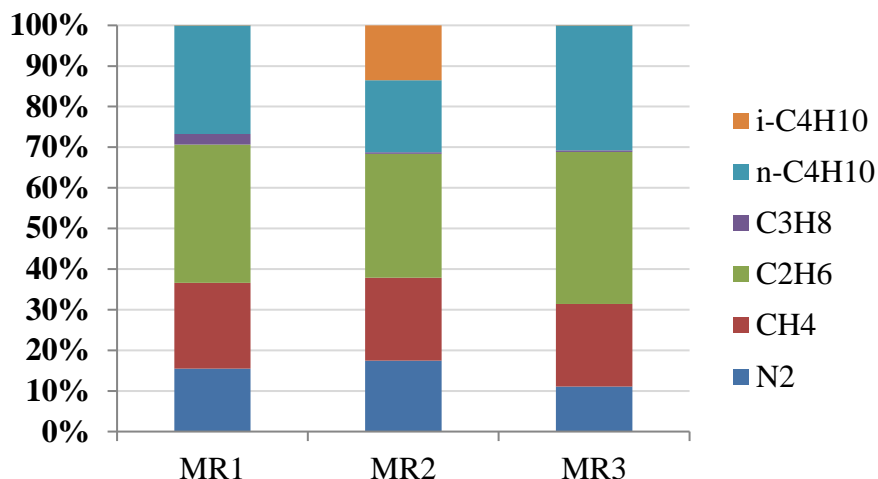


Figura 3.6: Comparação das composições das MRs otimizadas.

Para todas as misturas refrigerantes otimizadas, a composição de etano foi a maior em cada mistura, reforçando a importância deste componente na liquefação do gás natural, de acordo com Khan et al. (2013). Além disso, foi percebido que a concentração requerida de N₂ é maior quanto mais pobre for o gás natural, sendo então a presença de N₂ mais baixa na otimização do GN3 (metano puro). Também foi possível perceber que as misturas MR1 e MR2 são consideravelmente semelhantes, apesar de na segunda haver maior concentração de N₂ e maior vazão. Os dados obtidos também indicam que há uma maior concentração dos hidrocarbonetos mais voláteis da MR (CH₄ e C₂H₆) no caso da otimização do metano puro (GN3). Estas e outras variáveis encontradas durante as otimizações podem ser observadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores obtidos para as variáveis de processo otimizadas na Fase 1.

| N | T_Q^{saída} | ΔP_{MR} | P_e | P_{razão1} | P_{razão2} | W |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------|
| Cenário 1 – Gás Pobre (GN1) | | | | | | |
| 135,6 | -164,8 | 26,7 | 2,3 | 3,9 | 3,3 | 1.127,7 |
| Cenário 2 – Gás Rico (GN2) | | | | | | |
| 147,0 | -165,0 | 22,1 | 2,8 | 4,0 | 2,4 | 1.047,8 |
| Cenário 3 – Metano Puro (GN3) | | | | | | |
| 135,1 | -165,0 | 21,0 | 1,3 | 4,9 | 4,0 | 1.317,9 |

N é a vazão molar da mistura refrigerante (mol/s); T_Q^{saída} é a temperatura de saída da corrente quente da MR (°C); ΔP_{MR} é a queda de pressão da MR na válvula Joule-Thompson (bar); P_e é a pressão de entrada no primeiro compressor (bar); P_{razão1} é a razão de compressão do primeiro compressor; P_{razão2} é a razão de compressão do segundo compressor; e W é a potência total de compressão requerida no processo (kW).

Os valores obtidos mostram que, como esperado, um maior trabalho de eixo é requerido para liquefazer o metano puro (GN3), o qual é o gás mais volátil entre as composições de gás natural analisadas. Além disso, é importante notar que as diferenças entre as misturas refrigerantes são relativamente pequenas, porém o trabalho de eixo requerido é muito sensível às mudanças dos componentes da MR.

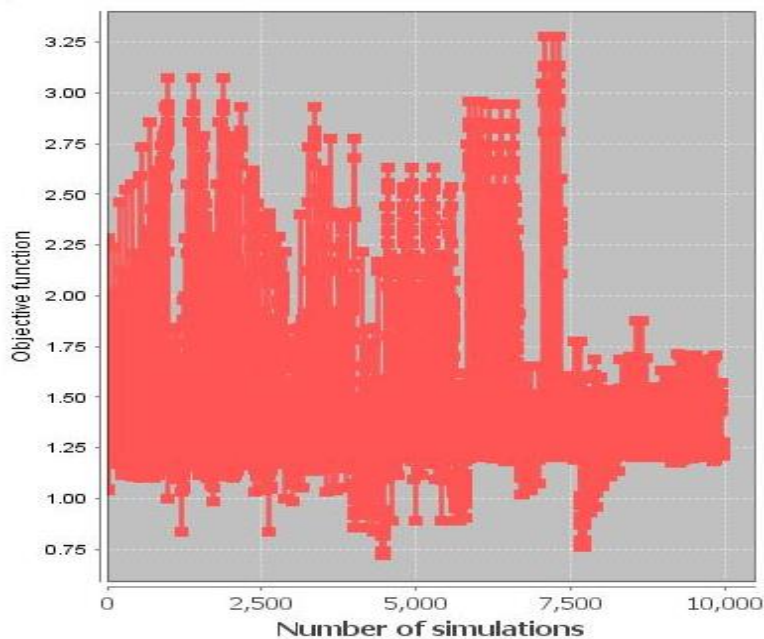
3.2.2 Fase 2

A Tabela 3.5 apresenta uma compilação dos resultados obtidos com a otimização dos três tipos de gás natural (GN1, GN2 e GN3) com as três misturas refrigerantes otimizadas (MR1, MR2 e MR3). A Figura 3.7 e a Figura 3.8 mostram, por exemplo, o caminho escolhido pelos algoritmos DiRect e MMA, respectivamente, até atingir o menor trabalho de eixo possível para o cenário GN1-MR2. Na primeira figura é possível perceber a elevada amplitude dos valores da função objetivo percorrida pelo otimizador global através das 10.000 simulações o menor trabalho de eixo ser alcançado, considerando as restrições de processo. Por outro lado, a segunda figura mostra uma variação muito pequena da função objetivo e do número de simulações necessárias para a otimização local, a qual é um método derivativo.

Tabela 3.5: Resultados das otimizações da Fase 2.

| N | $T_{Q^{saída}}$ | ΔP_{MR} | P_e | $P_{razão1}$ | $P_{razão2}$ | W |
|-------|-----------------|---------------------------|-------|--------------|--------------|---------|
| | | Cenário 1,1 – GN1 and MR1 | | | | |
| 135,6 | -164,8 | 26,7 | 2,3 | 3,9 | 3,3 | 1.127,7 |
| | | Cenário 1,2 – GN1 and MR2 | | | | |
| 179,9 | -164,4 | 21,5 | 2,9 | 3,6 | 2,5 | 1.207,0 |
| | | Cenário 1,3 – GN1 and MR3 | | | | |
| 123,0 | -164,4 | 23,3 | 1,3 | 5,5 | 3,7 | 1.223,6 |
| | | Cenário 2,1 – GN2 and MR1 | | | | |
| 124,9 | -164,5 | 29,2 | 2,4 | 4,2 | 3,3 | 1.062,9 |
| | | Cenário 2,2 –GN2 and MR2 | | | | |
| 147,0 | -165,0 | 22,1 | 2,8 | 4,0 | 2,4 | 1.047,8 |
| | | Cenário 2,3 –GN2 and MR3 | | | | |
| 122,8 | -164,5 | 21,9 | 1,3 | 5,1 | 3,8 | 1.195,2 |
| | | Cenário 3,1 –GN3 and MR1 | | | | |
| 156,1 | -164,0 | 27,9 | 2,0 | 4,2 | 3,8 | 1.370,9 |
| | | Cenário 3,2 –GN3 and MR2 | | | | |
| 178,4 | -164,0 | 28,2 | 2,2 | 5,1 | 2,9 | 1.462,8 |
| | | Cenário 3,3 –GN3 and MR3 | | | | |
| 135,1 | -165,0 | 21,0 | 1,3 | 4,9 | 4,0 | 1.317,9 |

N é a vazão molar da mistura refrigerante (mol/s); $T_{Q^{saída}}$ é a temperatura de saída da corrente quente da MR (°C); ΔP_{MR} é a queda de pressão da MR na válvula Joule-Thompson (bar); P_e é a pressão de entrada no primeiro compressor (bar); $P_{razão1}$ é a razão de compressão do primeiro compressor; $P_{razão2}$ é a razão de compressão do segundo compressor; e W é a potência total de compressão requerida no processo (kW).

**Figura 3.7:** Gráfico da otimização global do Cenário GN1-MR2.

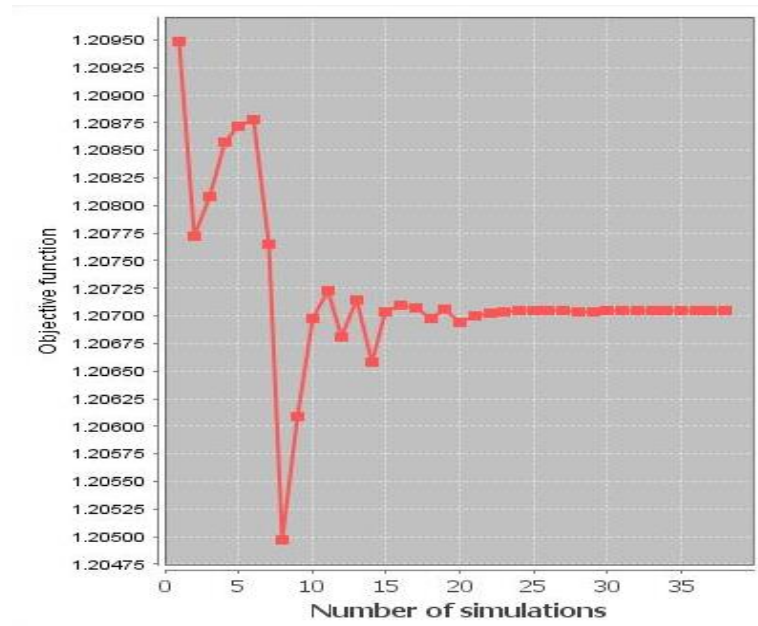


Figura 3.8: Gráfico da otimização local do Cenário GN1-MR2.

Na Figura 3.9 é mostrado um gráfico comparativo entre os trabalhos de eixo mínimos alcançados para cada mistura refrigerante da Fase 2. Na sequência, a Figura 3.10 revela o trabalho de eixo adicional necessário por cada mistura refrigerante – em comparação com a melhor MR encontrada para cada gás natural – quando utilizadas para liquefazer os outros tipos de GN.

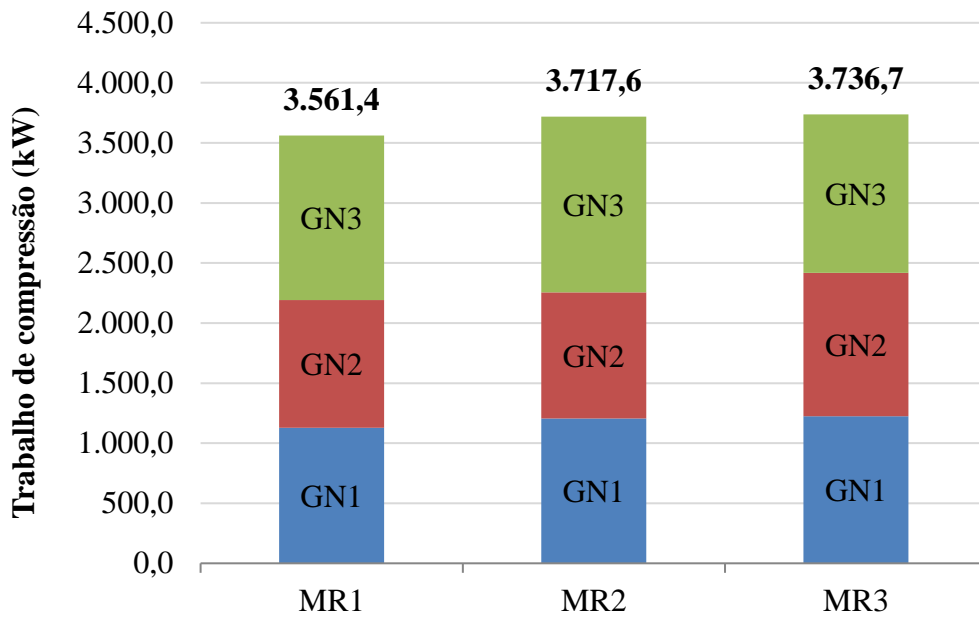


Figura 3.9: Trabalho de eixo total para cada mistura refrigerante otimizada.

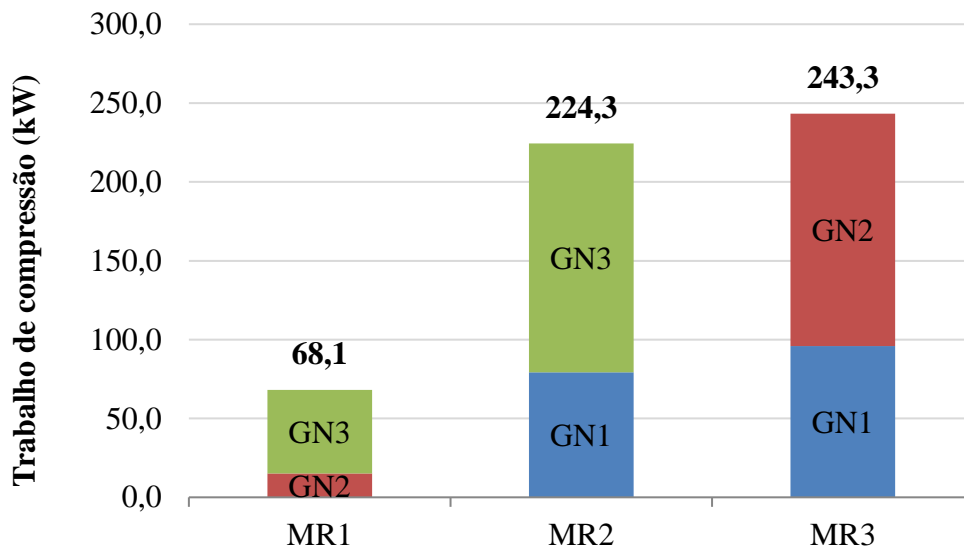


Figura 3.10: Trabalho de eixo adicional necessário ao se cruzar os cenários.

Os resultados revelam que a mistura refrigerante que gerou menor trabalho de eixo ao operar com todos os tipos de gás natural foi a MR1 – com uma economia de 156,2 kW quando comparada à MR2, e de 175,3 kW em relação à MR3. Em contrapartida, a MR3 foi a mistura que requereu mais trabalho de eixo quando utilizada com outros tipos de gás natural. O fato da

MR1 ter sido obtida a partir da otimização do gás pobre, o qual possui uma composição intermediária entre os três tipos estudados, contribuiu para que houvesse uma menor perda de eficiência para atender aos requisitos energéticos dos outros gases. A MR3, que foi otimizada para o metano puro, apresentou a maior perda de eficiência quando utilizada para gases mais ricos. Finalmente, a MR2 resultou em um trabalho de eixo total quase tão alto quanto a MR3, já que ela foi otimizada para uma composição mais rica do gás natural, sendo ineficiente para atender aos requisitos energético do GN3 (metano puro).

3.2.3 Fase 3

Já ao se realizar a Fase 3 da metodologia deste estudo, a otimização global não conseguiu alcançar resultado melhor do que MR1 para a Fase 2. Nem mesmo após o aumento do número máximo de avaliações da função objetivo de 10.000 para 20.000, e em seguida para 30.000, foi possível obter um trabalho total de eixo menor (Figura 3.11).

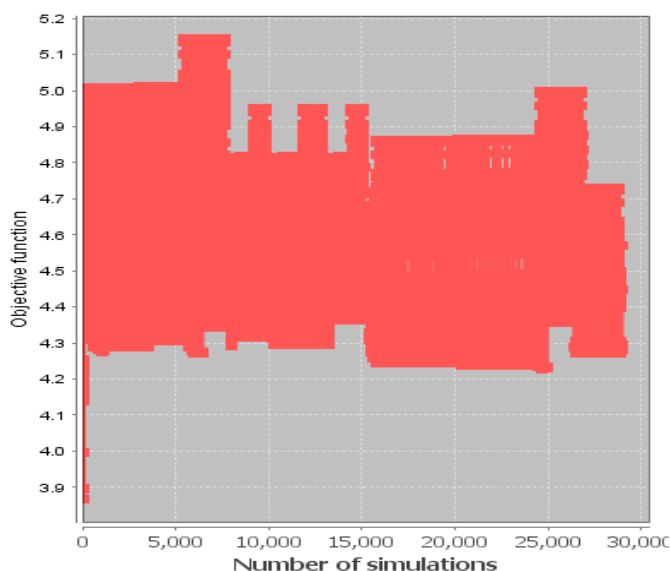


Figura 3.11: Gráfico de otimização global integrada para 30.000 simulações.

Enquanto que nas otimizações das Fases 1 e 2 o número de variáveis atingia, respectivamente, 10 e 5, na etapa 3 este número aumenta para 20. Vale frisar que a adição de

uma nova variável ao problema eleva exponencialmente a complexidade da otimização por busca global, dificultando a sua convergência.

Como foi mencionado anteriormente, o tempo médio necessário para a otimização da Fase 3 foi em torno de 8 horas, considerando 10.000 iterações. No caso da otimização integrada para 30.000 iterações, o tempo computacional foi superior a 1 dia. Embora não haja garantias de que um melhor resultado que o MR1 pudesse ser encontrado, é possível que se o número de iterações fosse aumentado o suficiente, o algoritmo global DiRect acabaria por encontrar a mesma solução local ou ainda outra com menor trabalho de eixo.

Assim, diante da complexidade encontrada na otimização global, este trabalho limitou-se apenas a otimizar localmente a simulação integrada para o MR1 – que foi o melhor caso calculado – utilizando o algoritmo MMA. Os resultados alcançados estão dispostos, respectivamente, na Figura 3.12 e Tabela 3.6.

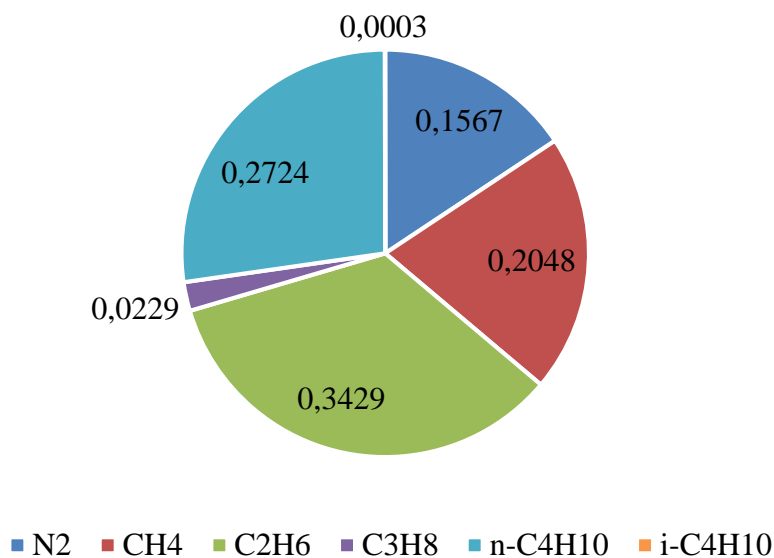


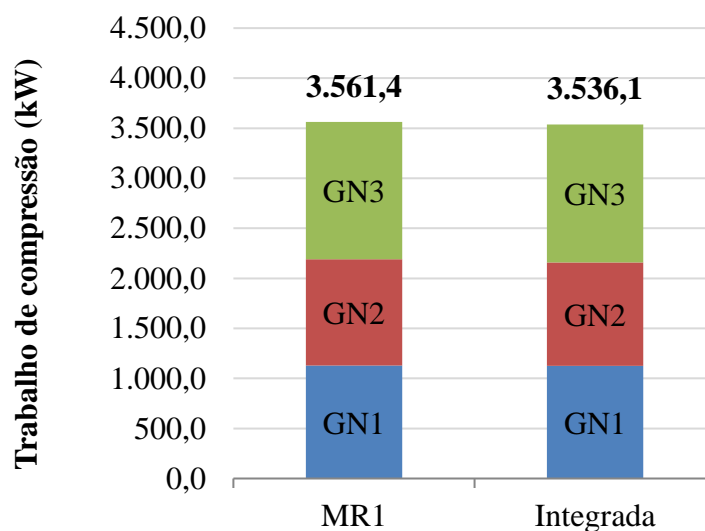
Figura 3.12: Composição ótima da mistura refrigerante obtida na Fase 3.

Tabela 3.6: Resultado da otimização integrada para os três tipos de gás natural.

| N | $T_Q^{saída}$ | ΔP_{MR} | P_e | $P_{razão1}$ | $P_{razão2}$ | W |
|-----------------------------|---------------|-----------------|-------|--------------|--------------|---------|
| Ciclo 1 – Gás Pobre (GN1) | | | | | | |
| 138,2 | -164,6 | 26,9 | 2,4 | 3,9 | 3,3 | 1.126,7 |
| Ciclo 2 – Gás Rico (GN2) | | | | | | |
| 122,6 | -164,5 | 29,3 | 2,4 | 4,2 | 3,3 | 1.031,2 |
| Ciclo 3 – Metano Puro (GN3) | | | | | | |
| 156,7 | -164,0 | 27,9 | 2,0 | 4,2 | 3,8 | 1.378,2 |

N é a vazão molar da mistura refrigerante (mol/s); $T_Q^{saída}$ é a temperatura de saída da corrente quente da MR (°C); ΔP_{MR} é a queda de pressão da MR na válvula Joule-Thompson (bar); P_e é a pressão de entrada no primeiro compressor (bar); $P_{razão1}$ é a razão de compressão do primeiro compressor; $P_{razão2}$ é a razão de compressão do segundo compressor; e W é a potência total de compressão requerida no processo (kW).

Conforme pode ser notado mais claramente na Figura 3.13, a otimização local do fluxograma integrado permitiu reduzir o trabalho em 25,3 kW, sendo o ganho de eficiência maior alcançado para o ciclo NG2 (31,6 kW), e uma pequena perda para o NG3 (-7,3 kW). Se comparado às misturas refrigerantes MR2 e MR3, o ganho alcançado pela otimização integrada foi ainda maior, chegando a 181,5 kW e 200,5 kW, respectivamente.

**Figura 3.13:** Comparação entre o trabalho de compressão para o MR1 individual e integrado.

Este ajuste se deve, basicamente, ao poder de refino da otimização local em detrimento à otimização global, sendo normalmente essa melhoria não muito expressiva.

Vale mencionar que os valores obtidos admitem uma carga mássica equivalente para cada composição do gás natural em estudo (1 kg/s), sendo que num caso real essas cargas provavelmente não seriam proporcionais, gerando resultados específicos.

Capítulo 4

4. Conclusões e trabalhos futuros

Neste trabalho a flexibilidade e robustez da utilização de uma mistura refrigerante com diferentes concentrações de gás natural para o Processo Single Mixed Refrigerant foi investigada. Nesta análise, as mesmas composições de gás estudadas por Tak et al. (2015) foram consideradas (gás pobre, gás rico e metano puro). Inicialmente, o processo de liquefação do gás natural foi otimizado de forma a obter o menor trabalho de compressão possível, com a restrição de a temperatura mínima interna ser maior que 2°C, em função das seguintes variáveis: vazão e composição da mistura refrigerante (MR), razão de compressão de cada um dos dois compressores, queda de pressão da MR ao passar pela válvula Joule-Thompson e temperatura de saída da corrente quente da MR. Em seguida, as misturas refrigerantes obtidas foram otimizadas junto dos três tipos de gás natural, resultando em 9 cenários de otimização. Ficou claro que a mistura refrigerante otimizada para o gás pobre foi a mais flexível e robusta, já que ela gerou o menor trabalho de eixo total em relação aos outros refrigerantes. Isso é justificado pelo fato do gás pobre conter uma composição intermediária entre o gás rico e o metano puro. Desta forma, as perdas foram minimizadas quando este gás operou com os outros tipos de gás natural.

Dando sequência a esse estudo, espera-se também realizar uma rotina de otimização que considere a área de troca de calor requerida e os custos atrelados ao Processo *Single Mixed Refrigerant*.

5. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, G. N. E B. Page 1 of 3. n. Resolução ANP N°16, DE 17.6.2008, p. 1–3, 2010.

ALMEIDA, E.; COLOMER, M. **Indústria do Gás Natural - Fundamentos Técnicos e Econômicos**. [s.l: s.n.].

ANP. **O Gás Natural Liquefeito no Brasil: Experiência da ANP na implantação dos projetos de importação de GNL**. [s.l: s.n.].

ASPELUND, A. et al. An optimization-simulation model for a simple LNG process. **Computers and Chemical Engineering**, v. 34, n. 10, p. 1606–1617, 2010.

AUSTBØ, B.; LØVSETH, S. W.; GUNDERSEN, T. Annotated bibliography-Use of optimization in LNG process design and operation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 71, p. 391–414, 2014.

BERMANN, C. **Energia no Brasil: Para quê? Para Quem? Crise e Alternativas para um país sustentável**. 2ª Edição ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2003.

CAO, L.; LIU, J.; XU, X. Robustness analysis of the mixed refrigerant composition employed in the single mixed refrigerant (SMR) liquefied natural gas (LNG) process. **Applied Thermal Engineering**, v. 93, p. 1155–1163, 2016.

COMMITTEE, P. C. G. A. G. E. H. **Gas Engineers' Handbook**. [s.l.] McGraw-Hill Book Company, 1934.

DOS SANTOS, E. M. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. [s.l.] Petrobras, 2002.

FILHO, D. H. M. **Introdução ao Processamento e Tratamento do Gás Natural**. 2005.

FLOUDAS, C. A.; GOUNARIS, C. E. A review of recent advances in global optimization. **Journal of Global Optimization**, v. 45, n. 1, p. 3–38, 2009.

FLOWER, A. What is liquefied natural gas (LNG)? **LNG Strategies and Commercial**

Essentials, n. October, 2010a.

FLOWER, A. LNG HISTORY & OVERVIEW OF THE LNG BUSINESS IN 2010 A brief history of LNG. **LNG Strategies and Commercial Essentials**, n. October, p. 1–18, 2010b.

FLOWER, A. CWC Pre-LNG Summit Master Class The Long-Term Prospects for LNG Barcelona – 12 th December 2016 The LNG Industry at the End of 2016. n. December, 2016.

HASAN, M. M. F.; KARIMI, I. A; ALFADALA, H. Modeling and simulation of main cryogenic heat exchanger in a base-load liquefied natural gas plant. **17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, p. 1–6, 2007.

HATCHER, P.; KHALILPOUR, R.; ABBAS, A. Optimisation of LNG mixed-refrigerant processes considering operation and design objectives. **Computers and Chemical Engineering**, v. 41, p. 123–133, 2012.

HENRIQUES JR., M. F. **Alternativas de Uso do Gás Natural na Região Norte** Rio de Janeiro Instituto Nacional de Tecnologia, , 2009.

INTERNATIONAL GAS UNION. World LNG Report. **International Gas Union World Gas LNG Report**, p. 88, 2016.

KHAN, M. S. et al. Knowledge based decision making method for the selection of mixed refrigerant systems for energy efficient LNG processes. **Applied Energy**, v. 111, p. 1018–1031, 2013.

LEE, G. C.; SMITH, R.; ZHU, X. X. Optimal Synthesis of Mixed-Refrigerant Systems for Low-Temperature Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 20, p. 5016–5028, 2002.

LIM, W.; CHOI, K.; MOON, I. Current Status and Perspectives of Liquefied Natural Gas (LNG) Plant Design. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 9, p. 3065–3088, 2013.

LIU, Q. et al. Improving the convergence rate of the DIRECT global optimization algorithm. **Journal of Global Optimization**, v. 67, n. 4, p. 851–872, 2017.

MOKARIZADEH HAGHIGHI SHIRAZI, M.; MOWLA, D. Energy optimization for liquefaction process of natural gas in peak shaving plant. **Energy**, v. 35, n. 7, p. 2878–2885, 2010.

MORTAZAVI, A.; AZARM, S.; GABRIEL, S. A. Adaptive gradient-assisted robust design optimization under interval uncertainty. **Engineering Optimization**, v. 45, n. 11, p. 1287–1307, 1 nov. 2013.

NOGAL, F. DEL et al. Optimal Design of Mixed Refrigerant Cycles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 22, p. 8724–8740, 2008.

OHWOKA, A.; OGBUKE, I.; GOBINA, E. Performance of pure and mixed gas transport in reconfigured hybrid inorganic membranes Pt. 2. **Membrane Technology**, v. 2012, n. 7, p. 7–9, 2012.

- PAULO, E. P. DA U. DE S. **Termodinâmica: Ciclos de Refrigeração**, 2015.
- PEREIRA, C. A. L.; SILVA, J. A. D. S. E.; VENEZIA, A. A. **Desafios para a Regulação de um Mercado Competitivo de Gás Natural no Estado de São Paulo**. [s.l.] FUNDAÇÃO GETÚLIO VARGAS, 2014.
- PETTERSEN, J. (STATOIL). LNG – Fundamental Principles. **Ipt.Ntnu.No**, p. 1–64, 2010.
- PITA, G. Introducción al GNL. 2006.
- PRAÇA, E. R.; NOBRE JÚNIOR, E. F. Distribuição de gás natural no Brasil: um enfoque crítico e de minimização de custos. v. Mestrado, p. 159, 2003.
- RONCEROS, N. G. **Simulação do Processo de Liquefação de Gás Natural APCI C3MR**. [s.l: s.n.].
- TAK, K. et al. Comparison of Multistage Compression Configurations for Single Mixed Refrigerant Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 41, p. 9992–10000, 2015.
- TRIGILIO, A.; BOUZA, A.; DI, S. Modelling and Simulation of Natural Gas Liquefaction Process. **Advances in Natural Gas Technology**, n. April, 2012.
- U.S ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **International Energy Outlook 2016**. [s.l: s.n.]. v. 484
- UNION, I. G. IGU World LNG Report – 2017 Edition. **World LNG Report – 2017 Edition**, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2017.
- XU, X. et al. The correlation between mixed refrigerant composition and ambient conditions in the PRICO LNG process. **Applied Energy**, v. 102, p. 1127–1136, 2013.
- ZILLOBER, C. A globally convergent version of the method of moving asymptotes. **Structural Optimization**, v. 6, n. 3, p. 166–174, 1993.

