



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural.**



Análise do Processamento de Gás Natural Rico em CO₂ para Produção de LNG

Camila Souza da Motta

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD

José Luiz de Medeiros, DSc

Fevereiro de 2015

ANÁLISE DO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL RICO EM CO₂ PARA PRODUÇÃO DE LNG

Camila Souza da Motta

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:

George Victor Brigagão, BSc

Matheus de Andrade Cruz, BSc

Ricardo Ramos Wanderley, BSc

Orientado por:

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD

José Luiz de Medeiros, DSc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2015

Da Motta, Camila Souza.

Análise do processamento de gás natural rico em CO₂ para produção de LNG

Camila Souza da Motta Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xii, 61 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015.

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

1. Gás Natural 2. CO₂ 3. LNG 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ).

Aos meus pais, por todo incentivo e apoio incondicional.

“Decidi ver cada problema como uma oportunidade de encontrar uma solução.
Decidi ver cada deserto como uma possibilidade de encontrar um oásis.
Decidi ver cada noite como um mistério a resolver.
Decidi ver cada dia como uma nova oportunidade de ser feliz.” – Walt Disney.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e por ter me apontado a luz quando o caminho parecia escuro demais.

Aos meus pais e à minha irmã Fernanda por sempre terem me apoiado e torcido por mim. Também por terem lidado com o meu estresse nas épocas de provas.

Às minhas amigas de infância Dayanna, Ingrid e Paula, que tenho como irmãs, por sempre estarem comigo, por todo o apoio, incentivo pelas metas estabelecidas nessa última etapa da graduação.

Aos meus amigos: Bia, Fernanda, Isadora, Luan, Nina, Paula, Priscila, Rebello e Thiago que fizeram com que os últimos anos fossem os mais incríveis da minha vida. Obrigada família!

A Lívia e Thaís, no primeiro dia da faculdade, sabia que vocês eram especiais e que gostaria de levar vocês comigo para o resto da minha vida. Eu estava certa! O melhor trio!

A Jéssica, Marise e Priscilla, grandes amigas que fiz na UFRJ e que sem dúvida fizeram com que a graduação fosse mais interessante e mais divertida.

A Marina, eterna companheira de furadas, eletivas difíceis e trabalhosas, mas que no final valeram muito a pena, pois ganhei uma grande amiga nos últimos períodos.

Aos meus orientadores Ofélia e José Luiz, por sempre estarem disponíveis, por todos os ensinamentos e pela maravilhosa orientação que tive.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

ANÁLISE DO PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL RICO EM CO₂ PARA PRODUÇÃO DE LNG

Camila Souza da Motta
Fevereiro, 2015

Orientadores: Prof.^a : Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD
Prof.: José Luiz de Medeiros, DSc.

De acordo com estimativas e análises feitas por órgãos de pesquisa em todo o mundo, nos próximos anos haverá um aumento considerável no consumo de gás natural. Assim sendo, muitos estudos que visam a redução do custo de transporte e de processamento desse combustível fóssil tem sido feitas. Entretanto, como o fator de maior impacto no preço final desse produto é o transporte, o maior volume de estudos ocorre para buscar uma solução para esse problema.

Uma das propostas de maior destaque é a liquefação do gás natural, já que ao transportar o gás natural como líquido há uma expressiva redução em seu volume, logo para um mesmo volume de tanque ou gasodutos consegue-se armazenar mais gás natural. Desse modo, atingem-se maiores ganhos de receita e torna-se possível explorar poços mais profundos e mais distantes dos centros consumidores. O gás natural liquefeito (LNG) é obtido a partir de condições criogênicas de condensação do metano, seu principal componente. Antes do processo de liquefação, é necessário tratar o gás natural a fim de remover umidade, hidrocarbonetos pesados, ácidos orgânicos e principalmente CO₂.

Para se chegar nas condições de estabilidade do LNG, devem-se adotar temperaturas de processo em torno de - 162° C e pressão atmosférica, porém para chegar nessas condições são necessárias muitas unidades de refrigeração. É importante ressaltar que durante o processo de liquefação do LNG, o gás deve estar tratado e livre de contaminantes, para que estes não congelem e não causem danos aos equipamentos.

Nesse trabalho, o processo de produção de LNG a partir de um gás natural típico foi avaliado tecnicamente em simulador profissional de processos visando determinar o volume total de produção e o consumo de utilidades, através de cenários com diferentes condições de processo.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

ANALYSIS OF NATURAL GAS RICH IN CO₂ PROCESSING FOR LNG PRODUCTION

Camila Souza da Motta

February, 2015

Supervisors: Prof.^a. : Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, PhD
Prof.: José Luiz de Medeiros, DSc.

According to estimates and analyzes made by research institutes around the world, in the coming years there will be a considerable increase in the consumption of natural gas. Therefore, many studies aimed at reducing the cost of transportation and processing of fossil fuel has been made. However, as the highest impact factor in the final price of the product is shipping, the bulk of the studies is to find a solution to this problem.

One of the most prominent proposals is the liquefaction of natural gas, as when transporting natural gas as a liquid there is a significant reduction in its volume, then for the same volume of tank or pipeline can be stored more natural gas. Thus, to reach higher revenue gains and becomes possible to explore deeper and more distant wells from consumers. The liquefied natural gas (LNG) is obtained from the cryogenic condensation conditions of methane, the main component. Before the liquefaction process, it is necessary to treat natural gas to remove moisture, heavy hydrocarbons, organic acids and especially CO₂.

To reach the LNG stability conditions, it must be adopted process temperatures around - 162 °C and atmospheric pressure, but to get these conditions, refrigeration units are required. Importantly, during the liquefaction process of LNG, the gas must be treated and free of contaminants, so they do not freeze and cause no damage to equipment.

In this work, the LNG production process from a typical natural gas has been technically assessed by professional process simulator order to determine the total volume of production and the consumption of utilities through scenarios with different process conditions.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Caracterização do gás natural	5
2.2	Gás natural	7
2.3	Pré-Sal	12
2.4	Processamento do Gás Natural	16
2.4.1	Processos de Remoção de Gases Ácidos	17
2.4.1.1	Absorção física	18
2.4.1.2	Absorção química	19
2.4.1.3	Adsorção em sólidos	21
2.4.1.4	Permeação por membranas	22
2.4.2	Processos de Desidratação	23
2.4.2.1	Processos de Absorção	23
2.4.2.2	Processos de Adsorção	25
2.4.3	Processo de Remoção de Hidrocarbonetos Pesados	25
2.4.3.1	Absorção Refrigerada	26
2.4.3.2	Expansão Criogênica	27
2.4.3.3	Processo Joule-Thomson	28
2.5	Liquefação de Gás Natural	29
2.5.1	Processo de Cascata Clássica	31
2.5.2	Processo APCI-C3MR	32
2.5.2	Processo PRICO	33
3	LNG: PREMISSAS DE SÍNTESE DO PROCESSO E FLUXOGRAMA	34
3.1	Premissas Adotadas neste Trabalho	34
3.2	Fluxograma do Processo	37
3.2.1	Processo de Remoção de Dióxido de Carbono	37
3.2.2	Processo de Desidratação do Gás Natural	41
3.2.3	Processo de Enriquecimento de Metano	43
3.2.4	Processo de Liquefação	43
4	RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	45
4.1	Análise de Sensibilidade de Desempenho à Pressão na Absorvedora de CO ₂	45

4.2. Estimativa de Ganhos Econômicos.....	48
4.4. Simulação do Caso Base	49
4.2 Dados de Engenharia:	52
4.2.1 <i>Intercoolers</i>	52
4.2.4 Módulo de Válvulas	54
4.2.5 Módulo de <i>cold-box</i>	54
4.2.6 Módulo de Separadores Bifásicos.....	55
4.2.7 Módulo de Colunas	55
5 Conclusões e Recomendações	56
6 Referências Bibliográficas	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Redução de Custo na Cadeia Produtiva de LNG como Função da Distância.	2
Figura 2.1 Gás Natural Associado e Não Associado ao Petróleo.....	7
Figura 2.2 Consumo de Gás Natural no Setores Econômicos, em São Paulo.....	9
Figura 2.3 Percentual da Distribuição de Reservas de Petróleo Provadas.....	10
Figura 2.4 Percentual da Distribuição de Reservas de Gás Natural Provadas.....	10
Figura 2.5 Evolução da Matriz Energética Mundial (1987 a 2012).	11
Figura 2.6 Perfil Geológico Esquemático da Província do Pré-Sal.....	13
Figura 2.7 Desenho Esquemático da Camada de Pré-Sal	14
Figura 2.8 Hidratos Formados em um Tubulação do Campo de Namorado, na Bacia de Campos, RJ.....	16
Figura 2.9 Diagrama de Blocos do Processamento de Gás Natural para Produção de LNG	17
Figura 2.10 Fluxograma Simplificado para o Processo de Absorção Física por Carbonato de Propileno.....	19
Figura 2.11 Mecanismo de Reação entre Amina e Dióxido de Carbono.....	20
Figura 2.12 Fluxograma Simplificado do Processo de Absorção Química de CO ₂	21
Figura 2.13 Remoção de CO ₂ do Gás Natural Através do Processo de Separação por Membranas	22
Figura 2.14 Processo de Desidratação do Gás Natural Utilizando Absorção a Glicol ...	24
Figura 2.15 Processo de Adsorção.....	25
Figura 2.16 Processo de Absorção Refrigerada.....	27
Figura 2.17 Processo de Expansão Criogênica para Remoção de Hidrocarbonetos Condensáveis	28
Figura 2.18 Processo Joule-Thomson	29
Figura 2.19 Processo de Cascata Clássica.....	31
Figura 2.20 Processo de APCI-C3MR.....	32
Figura 2.21 Processo PRICO.....	33
Figura 3.1 Configuração do Sistema de Absorção de CO ₂	38
Figura 3.2 Configuração do Sistema de Recuperação de MEA	39
Figura 3.3 Configuração do Sistema de Compressão de CO ₂	40
Figura 3.4 Configuração do Sistema de Desidratação e de Recuperação de MEG.....	42

Figura 3.5 Configuração do Sistema de Queima de Gás	42
Figura 3.6 Configuração do Sistema de Enriquecimento de Metano	43
Figura 3.7 Configuração do Sistema de Liquefação	44
Figura 4.1 Respostas à Variação da Pressão de Entrada na Coluna de Absorção de CO2	46
Figura 4.2 Análise da Variação da Pressão de Entrada na Coluna de Desidratação	47
Figura 4.3 Módulo de <i>Intercoolers</i>	52
Figura 4.6 Módulo de Válvulas	54
Figura 4.7 Módulo de <i>Cold-Box</i>	54
Figura 4.8 Módulo de Separadores Bifásicos	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composições do Gás Natural Bruto	5
Tabela 2.2 Especificação para o Gás Natural	16
Tabela 2.3 Especificação para o Gás Natural Liquefeito . Erro! Indicador não definido.	
Tabela 3.1 Composição do Gás de Alimentação no Campo de Gorgon.....	34
Tabela 3.2 Composição dos Isômeros dos Hidrocarbonetos no Gás Natural	35
Tabela 3.3 Percentual de Isômeros de Hidrocarbonetos	35
Tabela 3.4 Composição do Gás de Alimentação	35
Tabela 3.5 Parâmetros Operacionais Adotados na Simulação	36
Tabela 4.1 Dados da Variação de Pressão de Entrada na Coluna de Absorção de CO ₂ .	46
Tabela 4.2 Dados da Variação de Pressão de Entrada na Coluna de Desidratação.....	47
Tabela 4.3 Preços e Conversões Utilizados.....	48
Tabela 4.4 Análise da Receita Gerada de Acordo com a Variação da Pressão de Entrada em T-100 e T-101	48
Tabela 4.5 Correntes de Processo Gerais	50
Tabela 4.6 Composições Mássicas das Correntes de Processo	51
Tabela 4.7 Dados Operacionais dos <i>Intercoolers</i>	52
Tabela 4.8 Cargas Térmicas e Potências.....	53
Tabela 4.9 Dados de Engenharia de Válvulas	54
Tabela 4.10 Dados Operacionais do <i>Cold-Box</i>	54
Tabela 4.11 Dados de Engenharia do <i>Cold-Box</i>	54
Tabela 4.12 Dados de Engenharia de Separadores Bifásicos.....	55
Tabela 4.13 Dados de Engenharia de Colunas	55

1 INTRODUÇÃO

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE 2020), produzido pela Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE), a participação do gás natural (GN) na matriz energética brasileira passará de 10,2%, em 2010, para 14,4% em 2020, sendo esta uma tendência que deve ocorrer ao longo de todo o mundo.

Não somente o aumento da consciência ambiental e a busca por alternativas que reduzam a emissão de gases estufas, mas também a descoberta de novas reservas provadas estimularam o aumento do uso desse combustível.

No cenário brasileiro destaca-se a descoberta, feita pela Petrobras em 2006, de grandes reservas de óleo e de gás natural associado. Estima-se uma capacidade de produção de 9,5 a 14 bilhões de barris de óleo equivalente (óleo + gás) apenas nos campos de Tupi, Baleia e Iara. Tal descoberta permitiu que em apenas quatro anos (2010-2014), a média de produção diária brasileira crescesse dez vezes (PETROBRAS 2015 e ALMEIDA, 2014).

A importância do pré-sal não reside apenas nos grandes volumes de petróleo estimados, mas também no fato de sua elevada qualidade: com grau API de 28,5°, baixa acidez e baixo teor de enxofre, esse óleo possui elevado valor comercial, colocando o Brasil em uma posição estratégica para abastecer a demanda de energia mundial nas próximas décadas (PETROBRAS, 2015).

Todavia, existem algumas barreiras que precisam ser transpostas para o seu desenvolvimento, como a dificuldade de transporte devido a sua localização em águas ultra-profundas, aproximadamente 2.000 de lâmina d'água de profundidade, e distantes da costa em cerca de 300 km (GOUVEIA, 2010).

Nos dias de hoje, existem quatro formas principais de transporte do gás natural: PGN (gás natural por gasoduto), GNC (gás natural comprimido), LNG (gás natural liquefeito) e HGN (hidrato de gás natural) (ADEKOYA, 2005).

As formas de transporte de gás natural mais utilizadas são: PGN e LNG (BAIOCO et al., 2007). O uso de gasodutos possui algumas desvantagens quando comparado à tecnologia LNG como grandes custos de investimento para construção de

duto *onshore* em terrenos íngremes, em áreas urbanizadas e em áreas sem infraestrutura de distribuição (BENDEZÚ, 2009). Além disso, o projeto de redes de distribuição por gasodutos deve ser feito considerando-se os picos de demanda máxima, ou seja, na maior parte do tempo ocorre sua subutilização (BURANI, et al., 2003).

Nesse cenário de expansão de produção, impulsionado pela descoberta de reservas distantes e em localizações marítimas, o LNG mostra-se como a alternativa mais viável ao transporte da plataforma *offshore* até o centro de recebimento *onshore* (BNDES, 2006). A tecnologia de liquefação do gás natural consiste em utilizar condições criogênicas para condensar seu principal componente, o metano.

Apesar de ser economicamente mais interessante que o transporte de gás, a liquefação ainda é uma técnica cara, pois são necessários elevados investimentos de instalação como: planta de liquefação, tanques especiais para LNG, terminal receptor para armazenamento e planta de regaseificação. Toda essa cadeia produtiva, de capital intensivo, restringiu a utilização do LNG somente para longas distâncias (superiores à ordem de 500 km a 1.000 km) (BNDES, 2006). Atualmente, existem pesquisas em o todo mundo com o objetivo de viabilizar esse processo também para pequenas distâncias. A Figura 1.1 mostra um estudo desenvolvido para a Comissão Europeia pelo IFP (Institute Français du Petrole) e ENI Group com as projeções de redução de custo de produção de LNG em função da distância (CAYRADE, 2004).

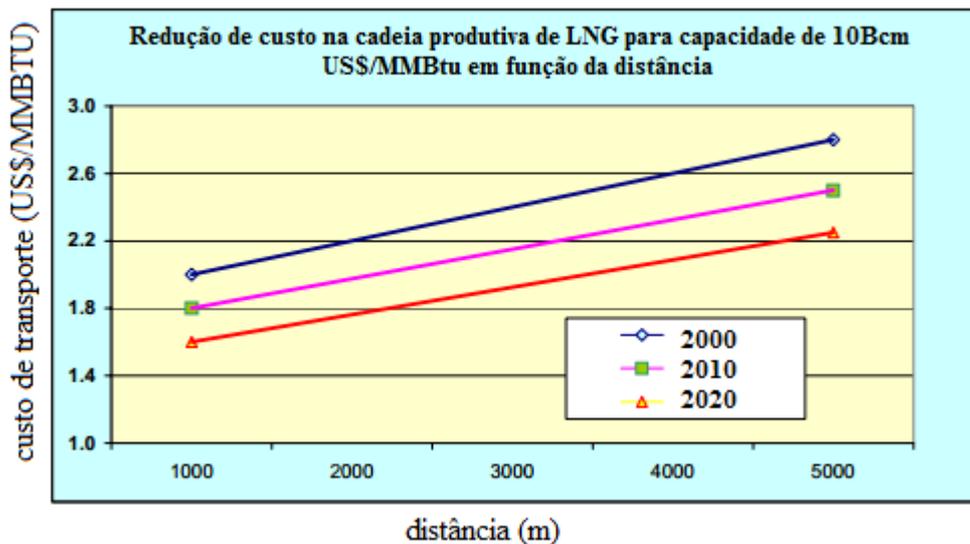


Figura 1.1 Redução de Custo na Cadeia Produtiva de LNG como Função da Distância.
(Fonte: adaptado. Study for the European Commission (DG Tren 2000), “Gate 2020 – Gas Advanced Technology for the Europe at the 2020” pelo IFP e pelo ENI Group, apud CAYRADE, 2004).

Atualmente, um dos empreendimentos de maior destaque em desenvolvimento é a Prelude FLNG da Shell, o qual se tornará o primeiro projeto offshore a utilizar a tecnologia FLNG (Floating Liquefied Natural Gas) no mundo. Esse projeto destaca-se pela economia de material e pelo menor uso de terras costeiras, reduzindo em até 75% o tamanho de uma planta convencional de LNG (SHELL WORLD, 2014). De fato, o grande ganho econômico desse projeto é tornar reservas de gás *offshore* distantes da costa ou em grandes profundidades, antes consideradas economicamente inviáveis devido à necessidade de muitas linhas de tubulações para fazer a ligação com plantas *onshore*, atrativas financeiramente.

Para atingir esse objetivo muitos desafios tecnológicos foram vencidos já que os equipamentos utilizados em instalações terrestres tiveram que ser adaptados de modo a atender às limitações de peso e tamanho exigidas para uma instalação *offshore*. Além disso, o ambiente marítimo com muitas ondas, vento e elevada salinidade e umidade impuseram limitações de equipamentos e materiais para que a integridade operacional fosse mantida e para que processos corrosivos fossem reduzidos (BRAGA, 2015 e SHELL WORLD, 2014).

Mesmo transpondo todas essas barreiras tecnológicas, o navio FLNG Prelude enfrentou adicionalmente o desafio associado às suas grandes dimensões: 488 m de comprimento e 74 m de largura. De acordo com as previsões, a produção será iniciada em 2017, gerando 5,3 milhões de toneladas de líquidos por ano (mtpa), sendo 3,6 mtpa de gás natural liquefeito, 1,3 mtpa de gás condensado e 0,4 de gás liquefeito do petróleo (GLP) (SHELL WORLD, 2014).

Nesse cenário, o objetivo central do presente trabalho é a proposição de um fluxograma de processo para produção de LNG no contexto do pré-sal, considerando o alto teor de CO₂ nestes reservatórios. Assim, a síntese do processo inclui separação de CO₂ e liquefação do gás natural livre de contaminantes, utilizando como ferramenta de síntese e de análise o simulador de processos HYSYS.

Além da Introdução, a organização da Monografia compreende quatro capítulos. O Capítulo 2 apresenta a Revisão Bibliográfica, contendo informações sobre o gás natural e os principais processos relacionados a seu condicionamento. No Capítulo 3, encontram-se as premissas de projeto e o fluxograma desenvolvido no estudo. Os

resultados de análise do processo proposto são expostos no Capítulo 4. Segue-se o Capítulo 5 em que são apresentadas as conclusões do estudo e recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Caracterização do gás natural

O gás natural é um combustível fóssil formado por uma mistura de hidrocarbonetos leves, sendo o seu principal componente o metano e, sob pressão atmosférica e temperatura de 25°C, encontra-se no estado gasoso. Em seu estado bruto, ele possui compostos inorgânicos e hidrocarbonetos pesados que devem ser separados antes de seu processamento, de modo a evitar processos corrosivos, perda de eficiência no processo e danos aos demais equipamentos utilizados no processo. A Tabela 2.1 apresenta algumas composições do gás natural encontradas na literatura. É importante ressaltar que de acordo com o local e com a origem geológica, a composição do gás natural varia. (REIS et al.,2007)

Tabela 2.1 Composições do Gás Natural Bruto
(Fonte: (1) VAZ et al., 2009; (2) GUO e GHALAMBOR, 2012; (3) VATANI et. al, 2012; (4) COLOMBO et. al, 2010)

Componente	Fração Molar ⁽¹⁾	Fração Molar ⁽²⁾	Fração Molar ⁽³⁾	Fração Molar ⁽⁴⁾
Metano	0,692	0,840	0,754	0,767
Etano	0,088	0,058	0,111	0,032
Propano	0,061	0,022	0,070	0,009
i-Butano	0,029	0,004	0,018	-
n-Butano	0,004	0,006	0,012	0,003
i-Pentano	0,009	0,003	0,014	-
n-Pentano	0,002	0,003	0,011	0,002
Hexano	0,003	0,003	0,008	-
C ⁷⁺	0,004	0,007	-	-
CO ₂	0,103	0,013	-	0,150
H ₂ S	-	0,006	0,001	-
N ₂	0,005	0,035	0,001	0,030
H ₂ O	-	-	-	0,007

Assim como o petróleo, a formação do gás natural ocorreu através da degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias ao longo de milhões de anos. Após a sua formação, ele se acumulou em falhas geológicas, as quais podem ser classificadas como:

- Reservatório: consiste em uma formação subterrânea de rochas porosas e permeáveis contendo um conjunto de hidrocarbonetos confinados por rochas impermeáveis ou barreiras de água (GUO e GHALAMBOR, 2012);
- Campo: consiste em um ou mais reservatórios conectados pela mesma característica estrutural (GUO e GHALAMBOR, 2012);
- Piscina: consiste em um ou mais reservatórios, localizados em diferentes estruturas (GUO e GHALAMBOR, 2012).

Na natureza, o gás natural pode ser encontrado nas seguintes formas: associado ao petróleo e não associado ao petróleo.

- Gás natural associado ao petróleo: ocorre em reservatórios em que o gás está dissolvido no petróleo ou então quando está sob a forma de uma capa de gás. Quando esta é a origem do gás natural, explora-se primeiramente o óleo, deixando o gás natural como auxiliar de manutenção da pressão do reservatório (Ministério do Meio Ambiente, 2015);
- Gás natural não associado ao petróleo: ocorre em reservatórios em que o gás está livre da presença de água e de óleo. Nesses casos ocorre, principalmente, a exploração do gás natural (Ministério do Meio Ambiente);

A Figura 2.1 ilustra como ocorrem na natureza as formas associadas e não associadas:

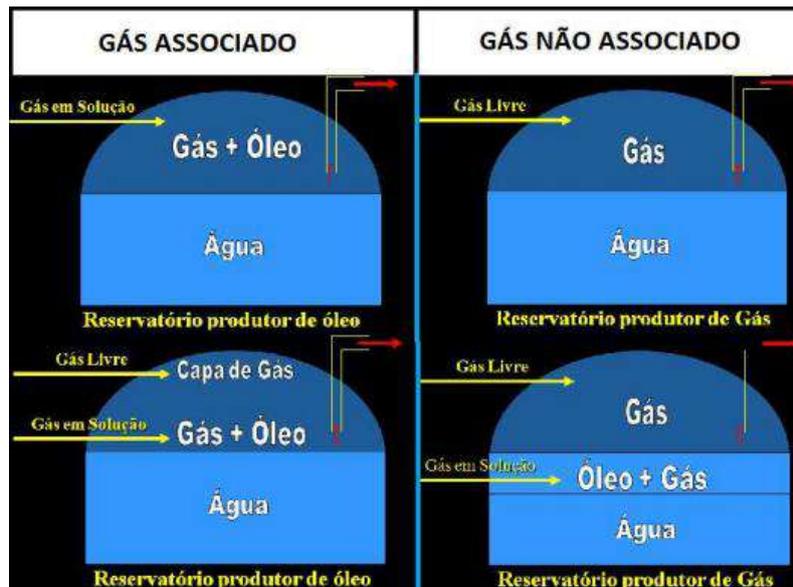


Figura 2.1 Gás Natural Associado e Não Associado ao Petróleo
(Fonte: ALMEIDA, 2014)

2.2 Gás natural

No século XVII, quando descoberto na Europa, o gás natural não foi visto como uma fonte de energia, já que nessa época a matriz energética era dominada pelo carvão. O gás natural começou a ser utilizado para produzir energia apenas no século XIX, porém de forma bastante arcaica. Apenas as regiões que possuíam fontes de liberação espontânea captavam esse gás e utilizava-no para iluminação. Essa subutilização devia-se a falta de conhecimento tecnológico que viabilizasse a sua distribuição (AGNATURAL, 2015).

Após a Segunda Guerra Mundial, com o desenvolvimento de conhecimentos metalúrgicos, de soldadura e de fabricação de tubos, houve rápido desenvolvimento das redes de distribuição de gás natural. Assim, a sua representatividade na matriz energética começou a tornar-se expressiva. Atualmente, a indústria de gás natural adquiriu maior importância devido ao aumento da consciência ambiental, já que, quando este é comparado ao petróleo, possui menor impacto ambiental (AGNATURAL, 2015).

A expansão do uso do gás natural como combustível deu-se principalmente devido às diferentes aplicações nos setores econômicos como: setor industrial, setor automotivo, setor residencial, setor comercial e setor de geração de energia.

- Setor industrial: o gás natural pode ser utilizado tanto como combustível quanto para insumo de processos. No que tange o uso como combustível, ele proporciona uma combustão limpa, isenta de agentes poluidores, sendo ideal para processos que exigem a queima em contato direto com o produto final. Quando utilizado como insumo, destacam-se as indústrias siderúrgicas, onde é utilizado como redutor siderúrgico na fabricação de aço, as indústrias petroquímicas, que podem utilizá-lo como reagente para produção de metanol e as indústrias de fertilizantes, que o utilizam para produzir amônia e ureia (SANT'ANNA, 2005);
- Setor automotivo: neste setor, destaca-se o uso do gás natural veicular como combustível para automóveis em geral. O aumento do seu uso deve-se não somente ao fato de ser mais econômico, mas também pelo fato de sua queima não depositar resíduos de carbono nas partes internas do motor. Por este motivo, a vida útil do motor prolonga-se, o intervalo de troca de óleo aumenta e conseqüentemente os custos de manutenção diminuem (SANT'ANNA, 2005);
- Setor residencial: este setor vem crescendo consideravelmente principalmente nos grandes centros urbanos, onde estão concentrados grande parte dos investimentos para conversões e adaptações em residências (SANT'ANNA, 2005);
- Setor comercial: suas principais aplicações são para climatização de ambientes, produção de água quente e para sistemas de refrigeração para obtenção de baixas temperaturas, como câmaras frigoríficas e geladeiras (SANT'ANNA, 2005);
- Setor de geração de energia: pode ser usado para gerar energia elétrica em processos complementares às demandas energéticas dos setores citados acima (SANT'ANNA, 2005).

A Figura 2.2 ilustra a participação desses cinco setores da economia no consumo de gás natural:

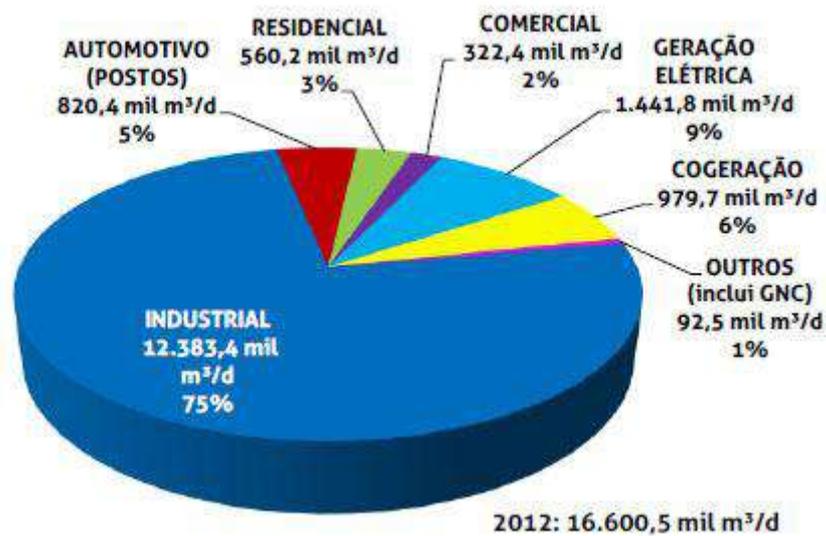


Figura 2.2 Consumo de Gás Natural nos Setores Econômicos, em São Paulo. (Fonte: INVESTE, 2015)

O aumento do consumo nos cinco setores citados na Figura 2.2, deu-se também devido ao significativo incremento no número de reservas provadas – reservatórios com quantidade de gás encontrado na perfuração que pode ser extraído do subsolo – terem sido ampliadas. Através da comparação do número de reservas provadas de óleo com o número de reservas provadas de gás, verifica-se um grande contraste. Enquanto estas têm crescido a percentuais relevantes, o percentual de crescimento daquelas tem sido apenas um pouco superior às quantidades extraídas anualmente. As Figuras 2.3 e 2.4 ilustram este cenário (TAVARES, 2014):

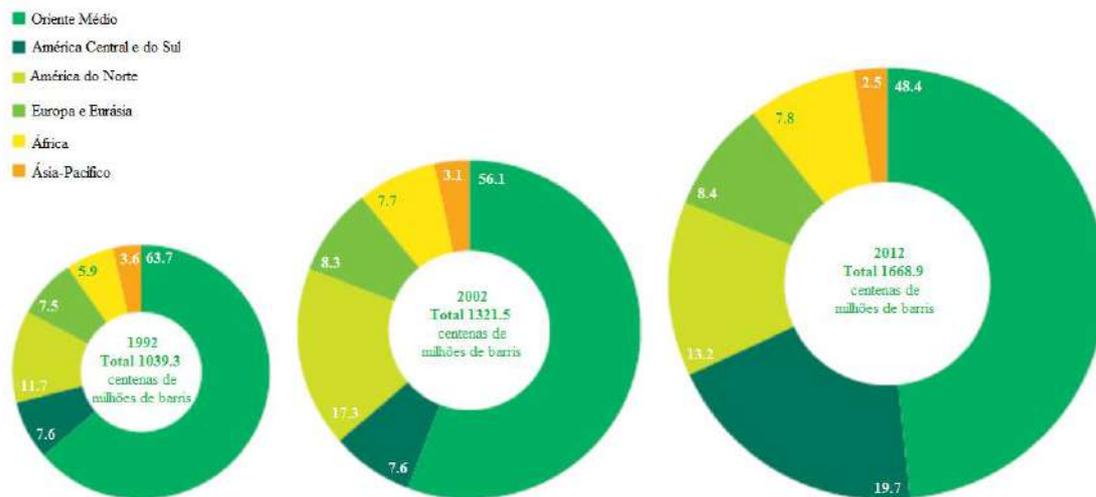


Figura 2.3 Percentual da Distribuição de Reservas de Petróleo Provadas.
(Fonte: adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2013).

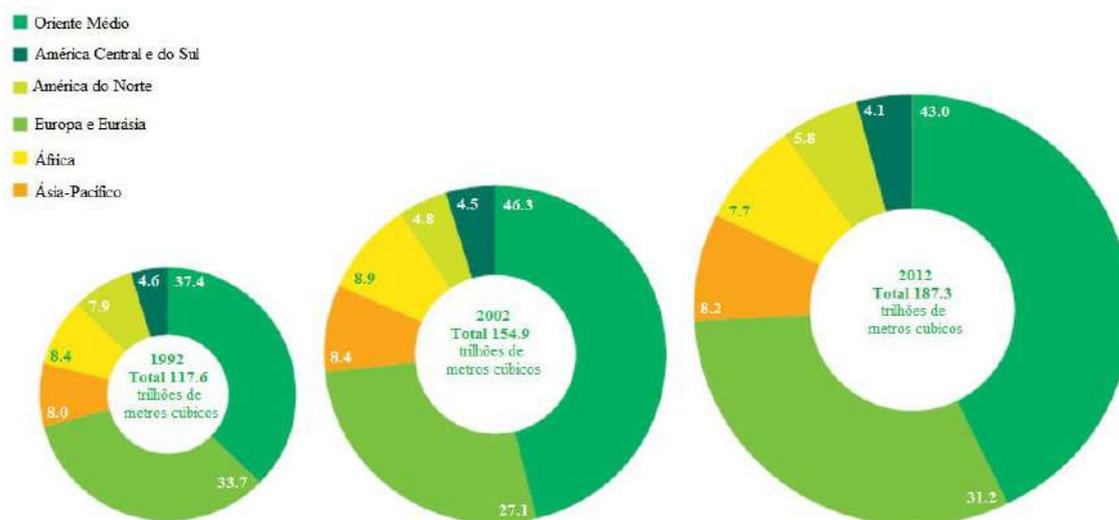


Figura 2.4 Percentual da Distribuição de Reservas de Gás Natural Provadas.
(Fonte: adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2013).

Com essa maior oferta de gás natural nos mercados globais, projeta-se uma alteração na matriz energética mundial, havendo um aumento de aproximadamente 23,94% na participação do gás natural. Por outro lado, a participação de petróleo deve se manter estável em relação aos dias de hoje (TAVARES, 2014), como pode ser visto na Figura 2.5.

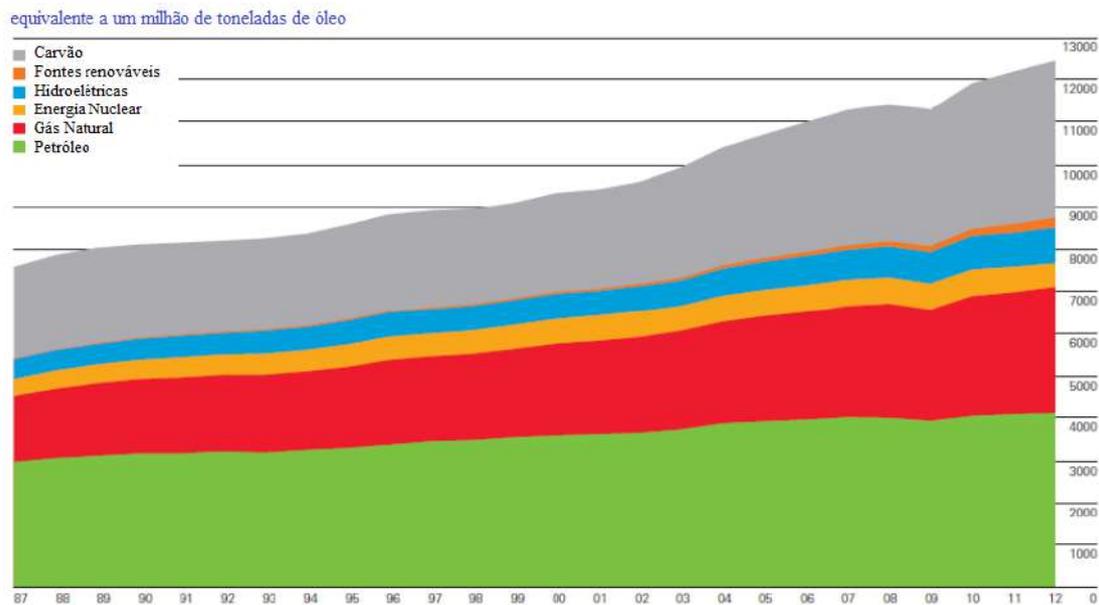


Figura 2.5 Evolução da Matriz Energética Mundial (1987 a 2012).
 (Fonte: adaptado de BP Statistical Review of World Energy, 2013).

Apesar de ter sido encontrado um grande número de reservas de gás, muitas delas situam-se em águas profundas ou distantes da costa, representando um desafio para a sua exploração. Por esse motivo, alavancou-se o desenvolvimento de diferentes formas de transporte, donde se destacam:

- Gás natural por gasoduto (PNG): tecnologia em que o gás natural é transportado por gasodutos. Por exigir uma longa rede capaz de transportar o volume até o destino final, possui elevado custo. Logo, esse tipo de transporte só é economicamente viável quando as reservas exploradas são consideravelmente grandes (ADEKOYA, 2005);
- Gás natural comprimido (CNG): consiste em transportar o gás natural comprimido a elevadíssimas pressões. Ainda não conseguiu estabelecer-se como forma vantajosa de transporte devido ao alto custo de construção da infraestrutura necessária (ADEKOYA, 2005);
- Gás natural liquefeito (LNG): é um método de transportar o gás natural a temperaturas criogênicas (aproximadamente -160°C) e a temperatura ambiente. Utilizando esse processo, pode-se reduzir o volume do gás natural em até 600 vezes (ADEKOYA, 2005);

- Hidrato de gás natural (HGN): nesse método, forma-se uma lama de hidrato de gás natural (combinação física entre as moléculas de água e de gás) e salmoura. Então, essa lama é transportada a -20°C e a pressão ambiente (ADEKOYA, 2005).

De acordo com estudos realizados para transporte de gás natural a longas distâncias e para elevados volumes, verificou-se a influência do custo de transporte por dutos. Segundo estimativas, o preço da tonelada de tubulações revestidas é de US\$ 13.800, porém somando-se os custos de instalação esse valor pode ser mais do que dobrado, dependendo do local de instalação (PETROSKILLS, 2015). Nesse cenário enquadra-se o gás natural proveniente do pré-sal, o qual se encontra a elevadas profundidades e grandes distâncias.

2.3 Pré-Sal

O Pré-Sal consiste em grandes reservatórios de óleo e de gás natural abaixo da camada de sal. No Brasil, estima-se que essa camada estenda-se do litoral do Espírito Santo até o litoral de Santa Catarina, totalizando uma área de 112 mil km² de reservatórios (FERRO e TEIXEIRA, 2009).

A formação do Pré-Sal se deu há 122 milhões de anos, quando as placas americana e africana separaram-se. A entrada da água do mar nesse ambiente quente levou à vaporização da água. Então, o sal depositou-se sobre os sedimentos orgânicos a grandes profundidades. Com as elevadas temperaturas e pressões, deu-se a formação do petróleo e do gás natural. Na Figura 2.6, encontra-se esquematizado o perfil geológico das camadas na província do Pré-sal (FERRO e TEIXEIRA, 2009).

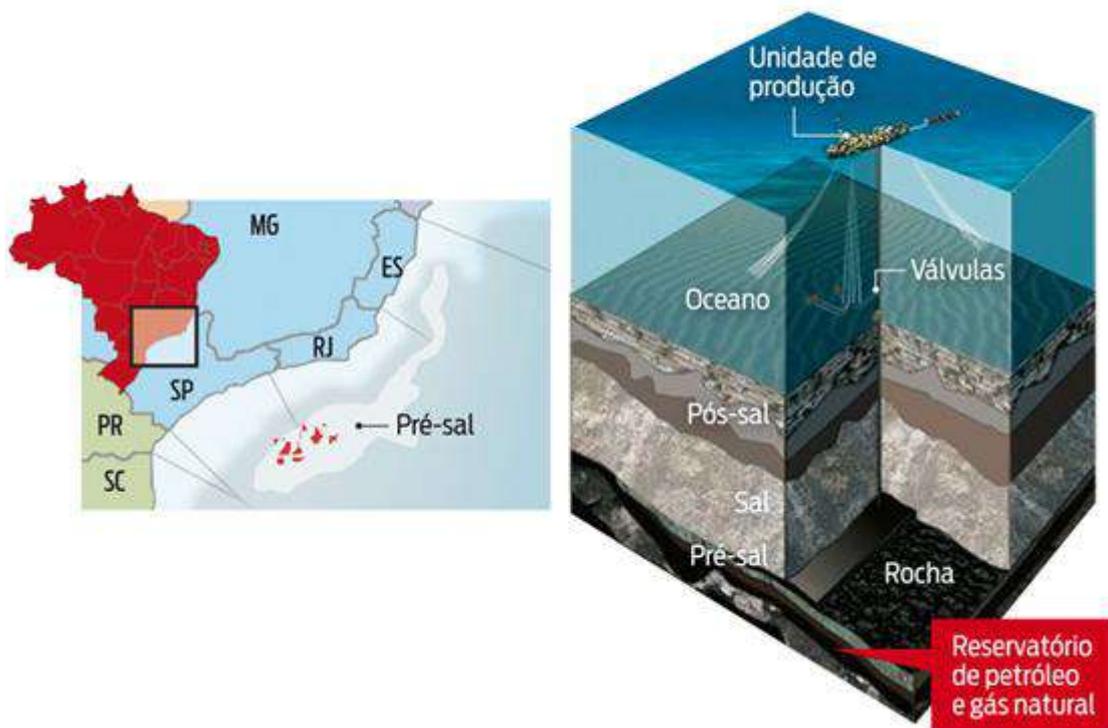


Figura 2.6 Perfil Geológico Esquemático da Província do Pré-Sal
 (Fonte: ISTOÉ, 2010).

A Figura 2.7 ilustra a divisão de blocos na região do pré-sal e a grandiosidade desse reservatório, presente em três bacias: Santos, Campos e Espírito Santo, com maior concentração nas duas primeiras citadas.

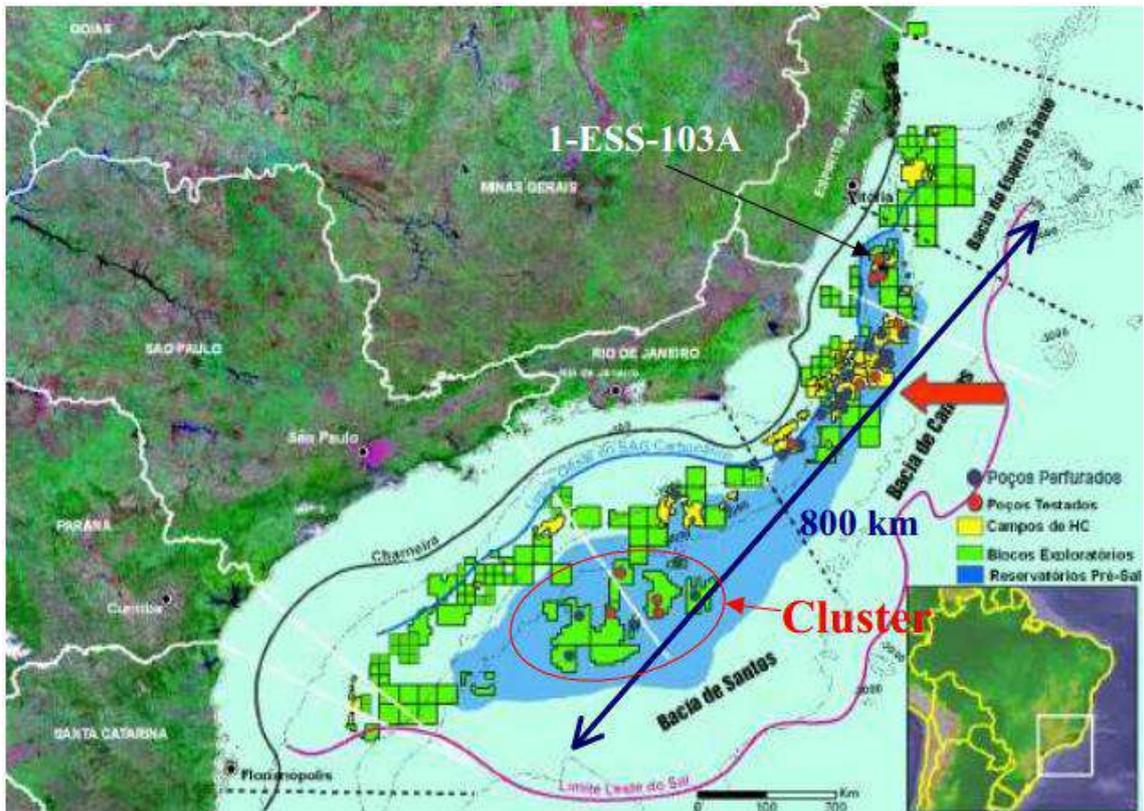


Figura 2.7 Desenho Esquemático da Camada de Pré-Sal
(Fonte: LIMA, 2008)

Na bacia de Campos encontra-se o primeiro poço de produção do pré-sal: o campo Jubarte. Nessa bacia também foram descobertos os poços de Cachalote, Baleia Azul, Baleia Franca e Baleia Anã. Estima-se que a reserva dessa região é de cerca de 1,5 a 2 bilhões de barris de petróleo equivalente (óleo + gás) na camada pré-sal. Quando comparada a bacia de Santos, a bacia de Campos possui algumas vantagens, como maior proximidade da costa e menor espessura da camada de sal (LIMA, 2008).

Na bacia de Santos encontra-se a maior parte das jazidas de pré-sal. Seu marco exploratório iniciou-se com a descoberta do campo de Merluza e destaca-se a descoberta do campo de Mexilhão, em que a expectativa de produção de gás natural é de 15 milhões de m³/dia (ALMEIDA, 2014).

É importante ressaltar que quase a totalidade dos blocos é operada pela Petrobras; a exceção está no BM-S-22, cuja operação é da Exxon. Para a exploração dos demais blocos foram feitos consórcios, sendo a Petrobras a principal detentora, com outras empresas como: Shell, Petrogal, BG, Repsol, Partex e Amerada (LIMA, 2008).

Apesar de essas grandes reservas mostrarem-se bastante promissoras, existem muitos desafios a serem enfrentados, dentre os quais:

- Reservatórios: é necessário caracterizar os reservatórios, aprimorar a recuperação secundária através da injeção de água e realizar a análise geomecânica das áreas próximas às rochas de exploração (FORMIGALLI, 2005);
- *Flow assurance* (garantia de escoamento): a deposição de compostos parafínicos, o controle de formação de hidratos e o controle de escala configuram-se como alguns desafios nessa área (FORMIGALLI, 2005);
- Engenharia de Poços: destaca-se o desafio de manter a resistência e a integridade dos poços a elevadas pressões (FORMIGALLI, 2005);
- Logísticos: as longas distâncias da costa (300 km) e o diâmetro das tubulações (maiores do que 18”) a lâminas de água a mais de 2.000 m de profundidade são importantes desafios tecnológicos a serem vencidos (FORMIGALLI, 2005);
- Engenharia Submarina: necessita-se de aperfeiçoamento nos *risers*, os quais serão submetidos a elevadas pressões e concentrações de CO₂ e no equipamento de linhas para suportarem elevadas pressões do gás de injeção (FORMIGALLI, 2005);
- Unidades de Produção Flutuantes: os desafios estão relacionados ao atracamento em água profunda (2.200 m), equipar as plataformas com os sistemas SPAR e FPDSO (FORMIGALLI, 2005).

Outro fator a ser destacado é quanto à concentração de CO₂ no gás natural associado, em torno de 8% a 18% (FORMIGALLI, 2005). Em alguns a concentração de CO₂ na capa de gás associado pode atingir valores de 79%, como no caso do campo de Júpiter (ANP, 2010).

A presença desse composto pode ser extremamente prejudicial ao transporte por tubulações, pois em contato com a água e em condições de baixas temperaturas e de

altas pressões ele pode formar hidratos, os quais se depositam nos dutos e diminuem o diâmetro livre de escoamento, conforme Figura 2.8.



Figura 2.8 Hidratos Formados em um Tubulação do Campo de Namorado, na Bacia de Campos, RJ
(Fonte: SANT'ANNA, 2005)

2.4 Processamento do Gás Natural

Para a aplicação da tecnologia de liquefação do gás natural, devem-se atingir concentrações de CO₂ bastante inferiores às necessárias para comercialização do gás natural comprimido. As Tabela 2.2 e 2.3 comparam as especificações para o gás natural e para o LNG:

Tabela 2.2 Especificação para o Gás Natural (GN) e para o Gás Natural Liquefeito (LNG)
(Fonte: ANP, 2008⁽¹⁾ e BEGAZO, 2008)

Característica	Valor Especificado (GN)	Valor Especificado (LNG)
Poder calorífico superior	35.000 a 43.000 kJ/Nm ³	-
Metano mínimo	85% volume	95% volume
Etano máximo	12% volume	-
Propano máximo	6% volume	-
Butano e mais pesados máximo	3% volume	-
Inertes (CO ₂ e N ₂) máximo	6% volume	-
CO ₂ máximo	3% volume	50 ppmv
Enxofre total máximo	70 mg/m ³	20 mg/m ³
Gás sulfídrico máximo	10 mg/m ³	3,5ppmv
Ponto de orvalho de água a 1 atm máximo	- 45°C	0.5 ppmv

(1) Os valores especificados referem-se aos padrões para a região Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul.

(2)

Através da análise da tabela 2.2, pode-se perceber que para atingir a qualidade necessária para comercialização do LNG, devem ser adotadas etapas de processamento mais rigorosas, uma vez que os limites máximos de água e CO₂, por exemplo, são

bastante inferiores àqueles requeridos para comercialização do gás natural. Além disso, deve-se chegar a concentrações de metano mais elevadas quando se deseja produzir gás natural liquefeito.

Estas operações são comuns ao processamento de GN, não apenas visando à produção de LNG.

A Figura 2.9 ilustra os processos necessários para que as condições para o início do resfriamento sejam atingidas e para que o produto final esteja dentro dos requisitos estipulados pelas agências reguladoras.

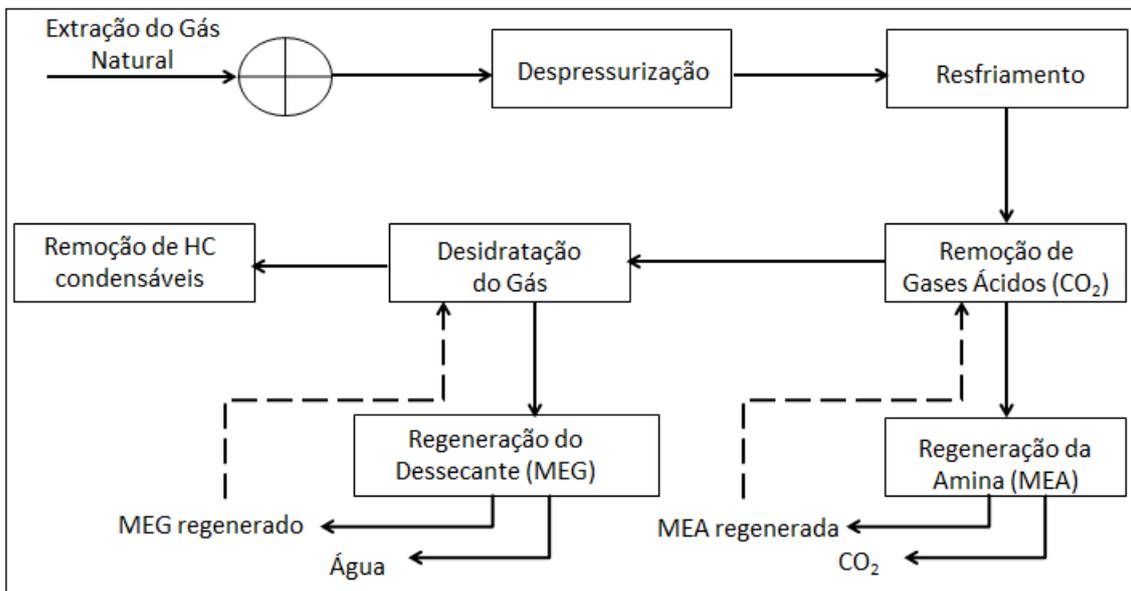


Figura 2.9 Diagrama de Blocos do Processamento de Gás Natural para Produção de LNG

2.4.1 Processos de Remoção de Gases Ácidos

Os processos de remoção de gases ácidos visam retirar o CO₂ e o H₂S, principalmente. A escolha do processo (físico ou químico) a ser utilizado depende de fatores como: concentração de impurezas e composição de hidrocarbonetos do gás ácido, pressão e temperatura do gás, especificação desejada, volume de gás de processamento e custo capital (DOS SANTOS, 2014). Alguns dos processos utilizados para esse tratamento são:

- Absorção física;
- Absorção química;

- Adsorção em sólidos;
- Permeação por membranas.

2.4.1.1 Absorção física

O processo de absorção física consiste em duas etapas: absorção física seguida de recuperação do solvente em vaso *flash*. De acordo com Santos (2014), as principais vantagens desse método são:

- Para correntes em que a pressão parcial do componente a ser removido é alta, o processo é mais eficiente;
- Para correntes ricas em hidrocarbonetos leves, o processo é mais eficiente, uma vez que os hidrocarbonetos pesados são fortemente absorvidos pelos solventes utilizados nesse processo;
- Menor custo energético para regenerar o solvente, sendo necessária apenas uma etapa de expansão seguida pela operação em vaso *flash*;
- Não há aumento do teor de água na corrente tratada, já que não há presença de soluções aquosas;
- Condições de operações simples (temperatura próxima à ambiente).

Na etapa de absorção física o CO_2 é mais solúvel no solvente físico do que nos demais componentes. A principal característica desse tipo de absorção é que não há reação química entre o componente absorvido e o absorvente. Os principais absorventes físicos são: rectisol, purisol e selexol. Existem também os solventes híbridos, que combinam as melhores características dos solventes químicos e físicos.

A absorção física é utilizada principalmente em sistemas de altas pressões e em que a concentração do CO_2 é alta, uma vez que a concentração do CO_2 no solvente depende da pressão parcial desse componente na fase gasosa. (MENDIETA, 2011 e COSTA, 2009).

O processo ocorre com a alimentação do gás ácido no fundo de uma coluna de absorção contendo o solvente. Ao longo do escoamento, o CO_2 é dissolvido no solvente

e como produto obtém-se o gás doce. Para separar o dióxido de carbono do solvente, utiliza-se um tanque *flash* a baixas pressões, já que a pressões elevadas a absorção é favorecida.

A Figura 2.8 ilustra um fluxograma simplificado do processo de absorção física seguido da recuperação do solvente.

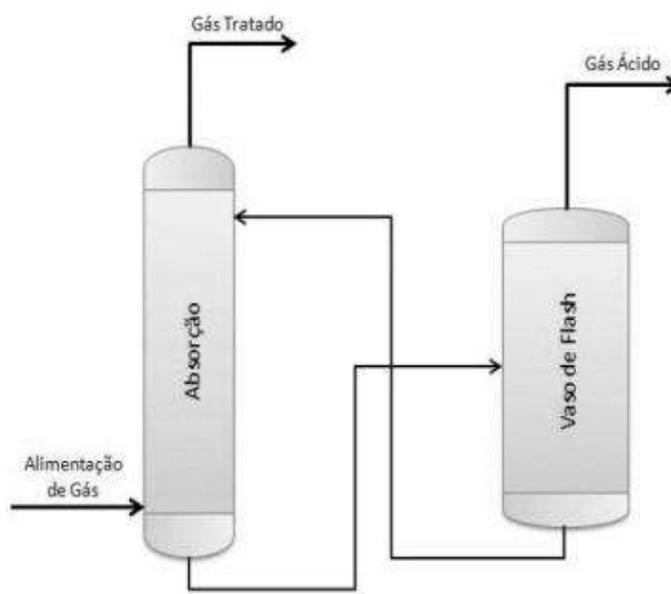


Figura 2.10 Fluxograma Simplificado para o Processo de Absorção Física por Carbonato de Propileno
(Fonte: DOS SANTOS, 2014)

2.4.1.2 Absorção química

A absorção química utiliza, na maioria dos casos, a amina em solução aquosa como agente sequestrante de CO_2 . As aminas utilizadas como solventes podem ser a MEA (monoetanolamina), DEA (dietanolamina) e TEA (trietanolamina).

Quando se compara a MEA às demais aminas, ela apresenta algumas vantagens como elevada reatividade com H_2S e CO_2 , baixa recirculação de solvente, reduzindo o consumo de energia e o tamanho dos equipamentos. As soluções de MEA geralmente possuem proporções molares de amina : água (1:7 a 1:10) e razão molar CO_2/MEA igual a 0,39 (PANTOJA, 2009). A solução aquosa de MEA deve ser utilizada com concentração mássica de até 20%, para evitar problemas de corrosão nos equipamentos de processo (SPEIGHT, 2007; VAZ; MAIA; SANTOS, 2008).

Esse método de absorção possui boa eficiência para pressões parciais de gás ácido no mínimo 500 kPa. Tipicamente, a temperatura no interior da coluna de absorção varia de 40-60°C.

No mecanismo de retirada de CO₂ do gás natural, primeiramente, o CO₂ (ácido fraco) é dissolvido na solução aquosa de amina (base fraca), formando um complexo solúvel reversível. Esta reação é favorecida a altas pressões (possui boa eficiência para pressões parciais de no mínimo 500 kPa) e baixas temperaturas (no interior da coluna as temperaturas variam de 40-60°C), enquanto a reação inversa é favorecida a baixas pressões e altas temperaturas. Por esse motivo, ao regenerar o solvente, são utilizadas essas últimas condições para liberar o CO₂. As equações que governam esse mecanismo são exibidas na Figura 2.9 (DOS SANTOS, 2014; TROTТА, 2014):

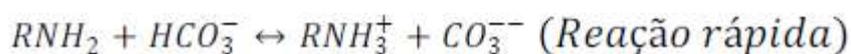
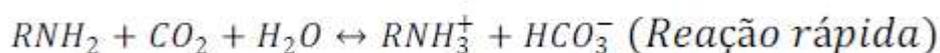


Figura 2.11 Mecanismo de Reação entre Amina e Dióxido de Carbono
(Fonte: TROTТА, 2014)

No processo de absorção química, apresentado na Figura 2.10 a remoção do CO₂ ocorre da seguinte forma: a corrente de gás natural rica em gases ácidos (gás rico) e livre de líquidos é alimentada no fundo da coluna absorvedora enquanto a solução aquosa de amina (amina pobre) entra no topo dessa mesma coluna. Quando essas duas correntes entram em contato, os gases ácidos são absorvidos pela solução de amina gerando-se duas correntes como produto: gás pobre (com baixo teor de gases ácidos) no topo e amina rica (rica em gases ácidos) no fundo. O gás pobre com traços de CO₂ segue para as etapas seguintes do processamento do gás natural e a amina rica segue para o processo de regeneração.

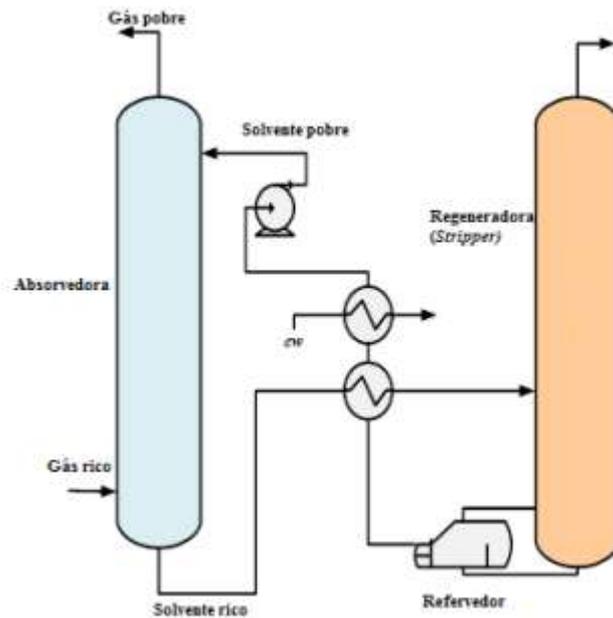


Figura 2.12 Fluxograma Simplificado do Processo de Absorção Química de CO₂
(Fonte: ARAÚJO *et al.*, 2014)

Para regenerar a amina, utiliza-se uma coluna de stripping a elevadas temperaturas (100-120°C) e pressão atmosférica, de modo a favorecer a reação inversa desse mecanismo. Para isso, utiliza-se uma válvula de expansão e um aquecedor antes que essa corrente entre na coluna regeneradora. Após o solvente ser recuperado, ele retorna à coluna de absorção, em que o processo de remoção do CO₂ ocorre continuamente.

2.4.1.3 Adsorção em sólidos

A adsorção consiste em um fenômeno de superfície em que se remove e se transfere um soluto de uma fase fluida para um sólido (RUTHVEN, 1984). Industrialmente, utilizam-se colunas empacotadas com partículas de adsorvente por onde o fluido irá passar, e então as partículas a serem removidas ficarão adsorvidas ao adsorvente (LUZ, 2012).

No processo clássico de adsorção, utilizam-se dois ou mais leitos adsorventes, onde um atua no processo de adsorção e o outro atua como regenerador, sendo essas funções invertidas periodicamente (DOS SANTOS, 2014). Como os adsorventes possuem limite de saturação, o processo de regeneração é de fundamental importância para que a eficiência do processo seja alcançada.

Para remoção de CO₂ do gás natural, usualmente utilizam-se três leitos adsorventes, sendo eles: leito adsorvente, leito de regeneração e leito de resfriamento pós-regeneração. Neste caso, o leito adsorvente geralmente é composto de óxido de ferro hidratado e a recuperação é feita com ar (DOS SANTOS, 2014).

2.4.1.4 Permeação por membranas

As membranas são barreiras físicas que permitem a separação por meio de um gradiente de pressão ou de concentração, chamado força motriz. Nesse processo, há a formação de duas correntes: uma que permeia a membrana, chamada de permeado e outra que é retida na membrana, chamada de retentado ou concentrado (ver figura 2.11).

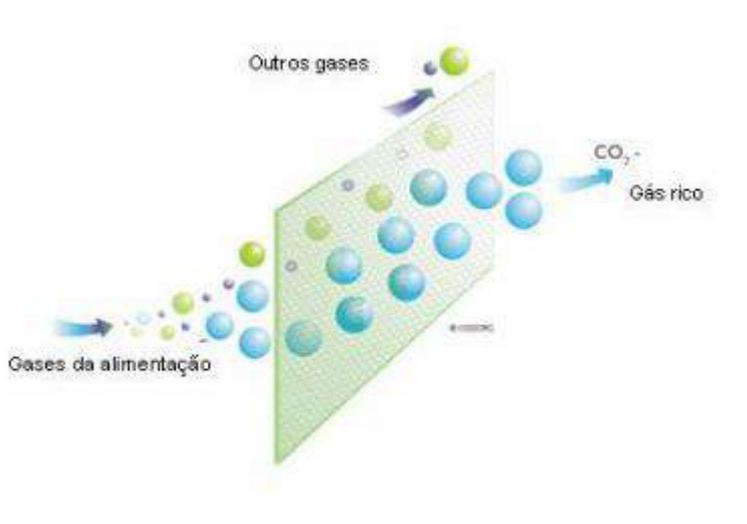


Figura 2.13 Remoção de CO₂ do Gás Natural Através do Processo de Separação por Membranas
(Fonte: NAKAO, 2010)

As membranas podem ser agrupadas em duas grandes categorias: densas e porosas. No caso das membranas porosas a separação ocorre devido a diferença de tamanho entre os poros da membrana e o tamanho das partículas da mistura. Nesse caso o mecanismo responsável pela separação é a convecção. Já as membranas densas não possuem poros em sua estrutura: portanto, o mecanismo de permeação ocorre com a sorção das moléculas na membrana, difusão do componente através da membrana e dessorção no outro lado da membrana (REZZADORI, 2014). Assim sendo, os compostos com menor afinidade com a membrana não permearão ou permearão muito lentamente, formando o retentado. É importante ressaltar que tanto o permeado quanto o retentado podem ser os produtos de interesse em um processo industrial.

Para remoção de CO₂, geralmente utiliza-se uma membrana de acetato de celulose suportada sobre um material suporte poroso. O permeado dissolve-se nesta membrana e, então, é difundido, permeando pelo suporte inativo (DOS SANTOS, 2014).

2.4.2 Processos de Desidratação

Nos reservatórios de gás natural e de petróleo, o gás encontra-se saturado com vapor de água, ou seja, a quantidade máxima possível de vapor em equilíbrio com ele está presente. Essa quantidade dissolvida é função da temperatura, da pressão e da quantidade de gases ácidos. Quanto menor a pressão, maior a temperatura e maior a concentração de gases ácidos, portanto maior será quantidade de vapor de água dissolvida (NÓBREGA, 2001).

É de suma importância que a água seja removida, pois assim evita-se:

- Perda de eficiência nos dutos de transporte devido à condensação da água nas tubulações, ocasionando redução da área livre de passagem e conseqüentemente aumento da perda de carga e diminuição da vazão de gás (NÓBREGA, 2001);
- Formação de hidratos;
- Formação de meio ácido corrosivo devido à reação de água livre com os gases ácidos contidos no gás natural (NÓBREGA, 2001).

Os processos de desidratação do gás natural podem ser por meio da absorção ou da adsorção, discutidos a seguir.

2.4.2.1 Processos de Absorção

Dentre os processos de desidratação do gás natural, o mais utilizado é a desidratação com glicóis. Estes compostos têm características bastante atrativas para utilização como agente dessecante, pois possuem elevada solubilidade em água, baixa viscosidade, baixa volatilidade e grande capacidade higroscópica. Os principais glicóis empregados são: monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG), trietilenoglicol (TEG) e tetraetilenoglicol.

O processo de remoção de água através da absorção com glicol ocorre com a alimentação do gás úmido, a baixas temperaturas (40°C) e elevadas pressões (70.000 kPa), no fundo da coluna absorvedora. No topo da coluna absorvedora, a solução de glicol é alimentada à concentração de 0,8 - 0,85% em massa e, em contracorrente com o gás úmido, captura a água presente nele, gerando duas correntes como produto: gás seco e glicol rico em água (CAMPBELL, 2007).

Após a absorção de água pelo glicol, este composto deve ser recuperado para ser reciclado ao processo. A recuperação ocorre a altas temperaturas e baixas pressões, por isso a corrente de gás rico passa por uma válvula de expansão e um aquecedor. É importante que a temperatura da coluna não ultrapasse 160°C para que não ocorra decomposição do glicol. Em seguida, o glicol rico é direcionado para um tanque *flash*, em que o vapor formado durante o processo de expansão será retirado. O líquido proveniente do tanque *flash*, troca calor com o glicol recém-regenerado, que deixa o vaso, para que este seja resfriado. Finalmente, o glicol rico passa por um processo de filtração para retirar resíduos sólidos e contaminantes da degradação do glicol, para então entrar na regeneradora. Este processo é ilustrado na Figura 2.12.

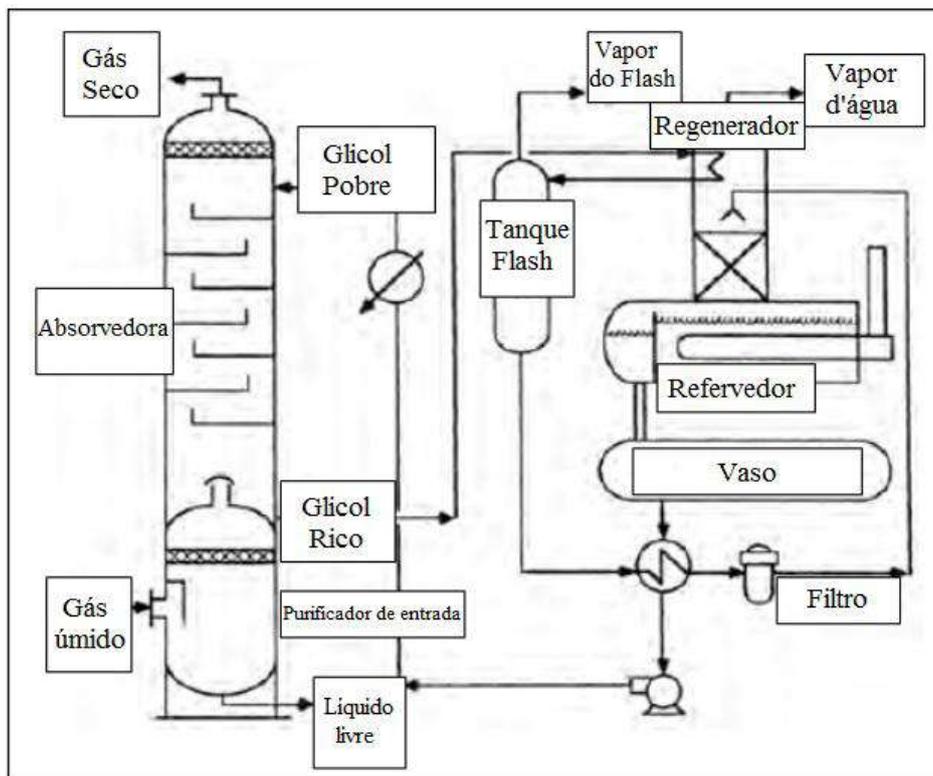


Figura 2.14 Processo de Desidratação do Gás Natural Utilizando Absorção a Glicol
(Fonte: adaptado GPSA, 2014)

2.4.2.2 Processos de Adsorção

Para remover a água do gás natural utilizando o método da adsorção são utilizados dois leitos fixos preenchidos com adsorventes, como a sílica gel. A eficiência desse método depende, principalmente, do tipo de adsorvente escolhido.

Na adsorção, o gás úmido é alimentado no topo do leito fixo e durante o escoamento pelo leito a água é capturada pelo material adsorvente, o qual pode ser: sílica gel, peneiras moleculares ou alumino silicatos. Quando o adsorvente atingir o estado de saturação, o leito seguirá para a etapa de regeneração e a desidratação ocorrerá então no segundo leito.

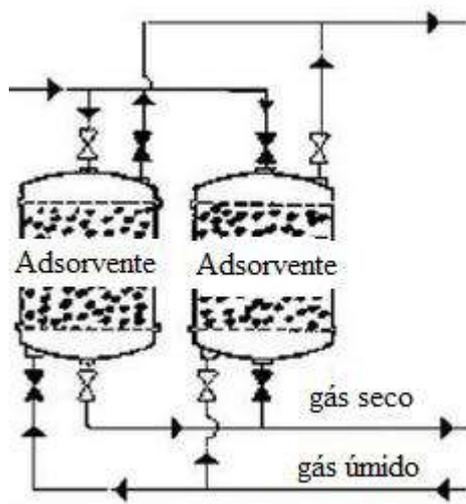


Figura 2.15 Processo de Adsorção
(Fonte: adaptado de ARAÚJO, 2015)

Para regenerar o leito saturado utiliza-se gás quente. Este gás é então resfriado e a água condensa-se. Desse modo, a água contida no gás natural é separada.

O método de adsorção quando comparado ao processo de absorção possui algumas desvantagens como maiores custos econômicos, já que o adsorvente é mais caro do que o glicol e também os custos energéticos para regenerá-lo são maiores (CHRISTENSEN, 2009).

2.4.3 Processo de Remoção de Hidrocarbonetos Pesados

Após os gases ácidos e a água terem sido removidos do gás natural, deve-se continuar o processamento de modo a se obter um gás com a concentração predominantemente em metano. É importante ressaltar que nesse trabalho não há

interesse na corrente rica em hidrocarbonetos pesados, ela será utilizada para reinjeção de reservatório para EOR (enhanced oil recovery). .

Os principais processos utilizados para separação dos hidrocarbonetos são:

- Absorção refrigerada;
- Expansão criogênica;
- Processo Joule-Thomson.

2.4.3.1 Absorção Refrigerada

Neste processo, o gás natural processado, após ser resfriado, é alimentado ao fundo de uma coluna absorvedora, onde escoará em contracorrente com um óleo formado por hidrocarbonetos pesados, alimentado no topo da coluna. A absorção gera dois produtos: o metano gasoso com traços de etano e o gás de fundo, o qual contém os hidrocarbonetos menos voláteis. O metano gasoso obtido é utilizado para resfriar o gás natural processado no início da absorção refrigerada. A utilização do reciclo diminui os custos do fluido refrigerante (propano) utilizado para se atingir a temperatura especificada de absorção. O gás de fundo é uma mistura de hidrocarbonetos como etano, GLP (gás liquefeito do petróleo) e condensado de gás natural. Esta corrente possui valor econômico e para poder ser utilizada em outros ramos da indústria química, deve seguir para uma série de colunas de destilação, onde cada uma dessas frações será separada (TROTTA, 2014). Abaixo, a ilustração desse processo:

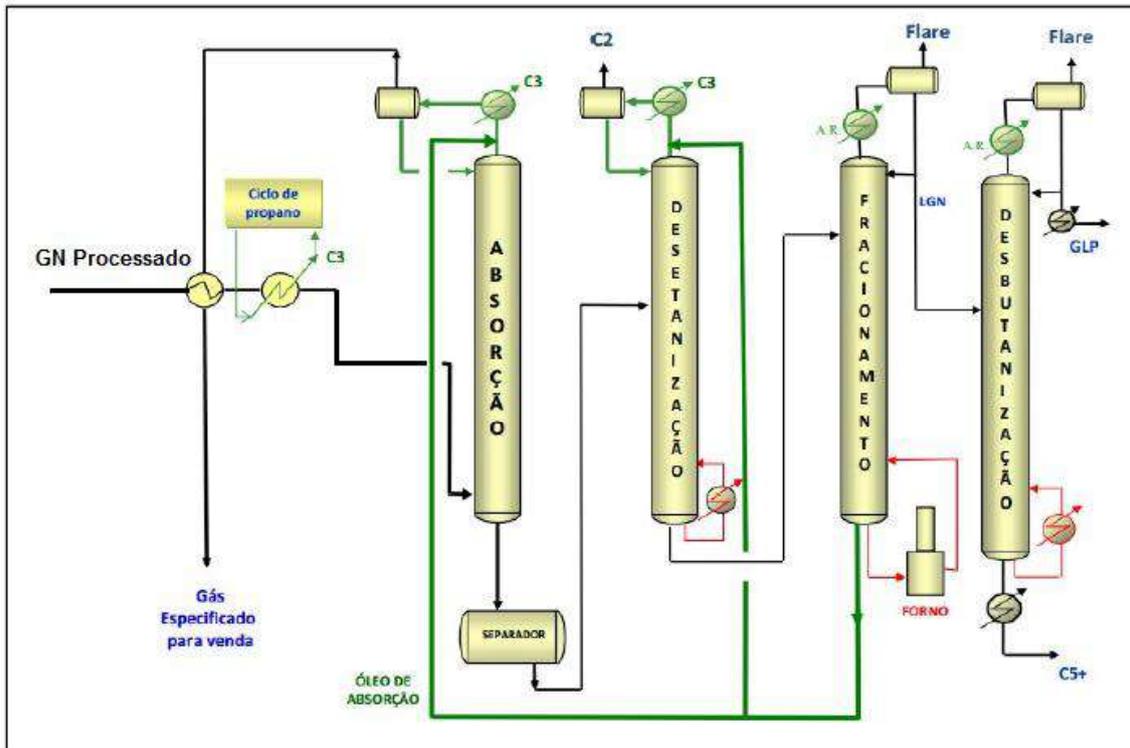


Figura 2.16 Processo de Absorção Refrigerada
(Fonte: adaptado VAZ et. al, 2008).

2.4.3.2 Expansão Criogênica

No processo de expansão criogênica, a corrente contendo os hidrocarbonetos condensáveis e metano deve, primeiramente, ser resfriada com a corrente de metano gerada no processo até atingir a temperatura de -34°C . Ao atingir essa temperatura, alguns dos hidrocarbonetos mais pesados são condensados e, conseqüentemente podem ser separados em um tanque *flash*. O gás obtido na separação do *flash* é expandido por meio de uma válvula Joule-Thomson ou por meio de um turbo-expansor, assim, além de uma brusca queda de pressão também há redução na temperatura, atingindo-se a temperatura de -107°C . Nessa faixa, o etano e os C_2^+ condensam, assim separa-se o metano dos hidrocarbonetos mais pesados (IHRDC, 2014).

É importante ressaltar que a totalidade de hidrocarbonetos condensáveis não irá liquefazer, ao final do processo ainda haverá vestígios desses componentes misturados ao metano. A Figura 2.14 ilustra o processo descrito neste item.

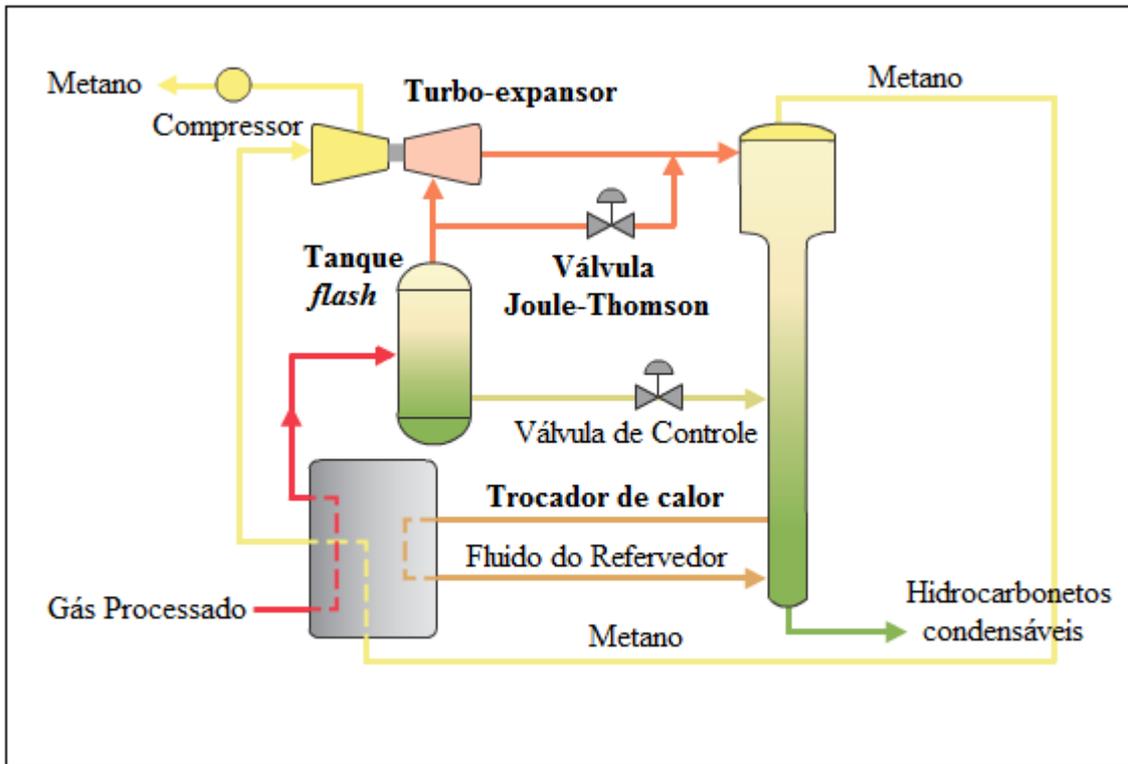


Figura 2.17 Processo de Expansão Criogênica para Remoção de Hidrocarbonetos Condensáveis

(Fonte: adaptado. IHRDC, 2014)

2.4.3.3 Processo Joule-Thomson

O processo Joule-Thomson consiste em expandir o gás natural em uma válvula de controle de pressão isentálpica. Nesse sistema, há redução da temperatura e manutenção da entalpia (BARBOSA, 2010).

Dentre os processos descritos anteriormente, quando não há necessidade de compressão inicial, o processo Joule-Thomson é o mais barato, entretanto a separação dos compostos não é totalmente eficiente, chegando-se apenas a concentrações menores de hidrocarbonetos pesados no gás natural (BARBOSA, 2010).

Os equipamentos desse mecanismo de separação são: compressor (opcional), trocador de calor, válvula de controle de pressão e vaso separador de fases (BARBOSA, 2010). O gás natural rico em hidrocarbonetos atravessa a válvula e sua temperatura e sua pressão são reduzidas. Então há formação de uma fase líquida, rica em hidrocarbonetos pesados, e de uma fase gasosa, com menor teor desses componentes.

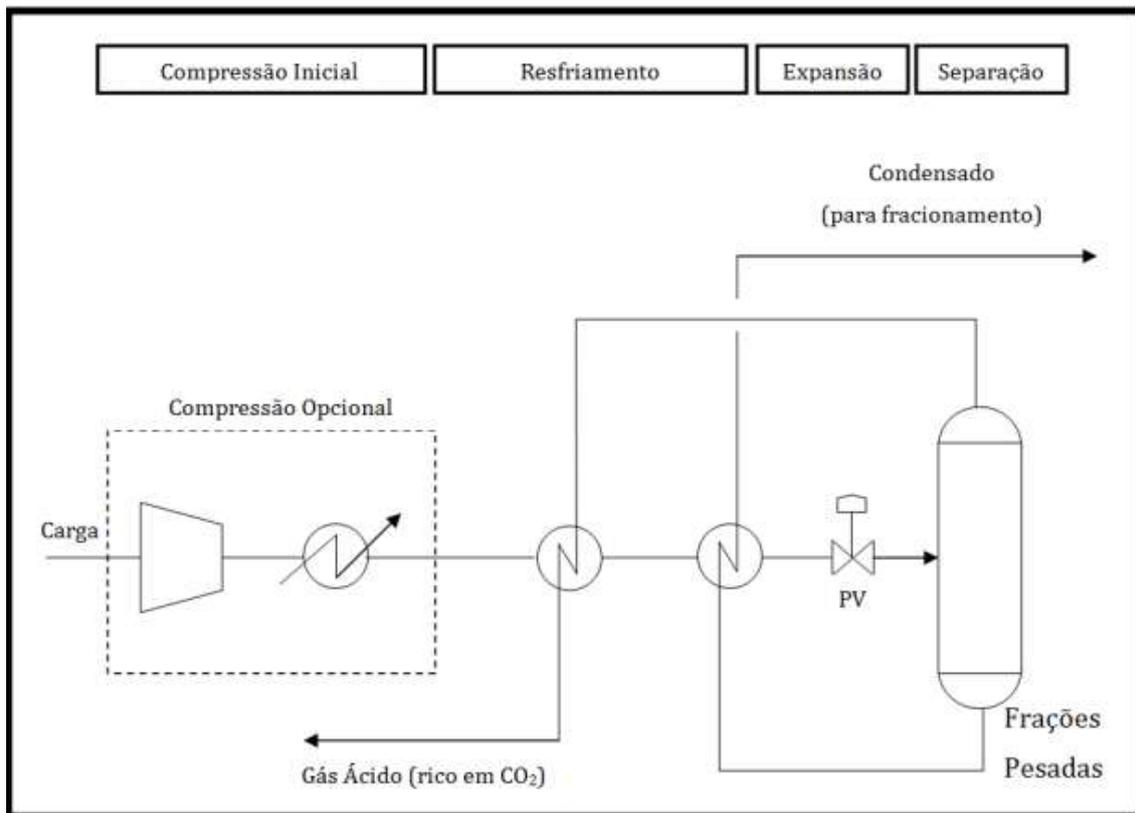


Figura 2.18 Processo Joule-Thomson

2.5 Liquefação de Gás Natural

É requerida uma temperatura de $-161,5^{\circ}\text{C}$ para produzir e manter o gás natural em estado líquido. Precedendo o processo de liquefação, é necessário tratar o gás natural a fim de remover: umidade para prevenir a formação de hidratos, hidrocarbonetos pesados para evitar acúmulo de líquidos condensáveis e, principalmente, gases ácidos (CO_2 e H_2S), os quais podem causar processos corrosivos nas tubulações.

A etapa de liquefação consiste em um processo físico de redução de temperatura com concomitante diminuição do volume do gás. Ao produzir-se o gás natural liquefeito, objetiva-se atingir temperaturas em torno de -160°C , nessas circunstâncias o volume do produto líquido é 600 vezes menor do que em seu estado gasoso.

Como premissa para liquefação, o gás natural deve estar devidamente purificado, ou seja, livre de gases ácidos e água. Nas condições criogênicas, tais componentes poderiam solidificar-se, danificando os equipamentos ou reduzindo a sua eficiência devido ao depósito de substâncias indesejadas, como os hidratos.

Após todas as fases de purificação, o gás natural rico em metano deve ser pressurizado e resfriado. A refrigeração é necessária, pois alguns gases criogênicos, como o metano, possuem temperatura crítica (temperatura acima da qual não existe uma mudança distinta das fases líquida e vapor) muito abaixo da temperatura ambiente (ADEKOYA, 2005).

A escolha do método de criogenia utilizado está fortemente atrelada à capacidade de produção da planta (mtpa). As unidades de produção podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho em: *base load*, *peak-shaving* e plantas de pequena escala.

- *Base load*: também conhecidas como plantas de grande capacidade, possuem capacidade de produção acima de 2 mtpa (milhões de toneladas por ano). São responsáveis pela maior parte do LNG produzido em todo o mundo, produzindo gás natural liquefeito a partir das reservas contidas no poço (RONCEROS, 2009);
- *Peak-shaving*: são as plantas de pequena capacidade, também denominadas plantas de nivelamento de demanda. Essas plantas são conectadas às redes de gás e, em períodos de baixa demanda, capturam o excedente de gás, liquefazem-no e armazenam-no. Em épocas em que o consumo de gás aumenta, elas regaseificam a quantidade de gás necessária. Em sua maioria, essas plantas possuem pequena capacidade de liquefação, em torno de 20 TPD (toneladas por dia), e elevada capacidade de armazenamento, em torno de 6.000 TPD (CORNITIUS, 2006);
- Plantas de pequena escala: sua capacidade de produção gira em torno de 0,1 e 1 mtpa de LNG. Assim como as *peak-shaving*, elas são conectadas as redes de gás, numa escala menor. O gás produzido nessas plantas é distribuído a consumidores locais, os quais possuem pequenas necessidades de combustível e energia (RONCEROS, 2009).

Dessa forma, de acordo com o tamanho da planta de produção de LNG, os métodos de liquefação são analisados de acordo com os investimentos necessários. No

presente trabalho, serão expostos os seguintes métodos de liquefação: processo de cascata clássica (PCP), processo APCI-C3MR e processo PRICO.

2.5.1 Processo de Cascata Clássica

Nesse método são utilizados três tipos diferentes de fluidos refrigerantes. No primeiro ciclo de compressão do metano, o propano é fluido refrigerante utilizado em três níveis de pressão diferentes. O segundo ciclo de refrigeração funciona com o etileno, também operando a três níveis diferentes de pressão. Nesse estágio, o metano é liquefeito e segue para a última etapa, a qual funciona com o metano como fluido refrigerante, de modo a reduzir a temperatura do gás natural liquefeito até -161°C (RONCEROS, 2009).

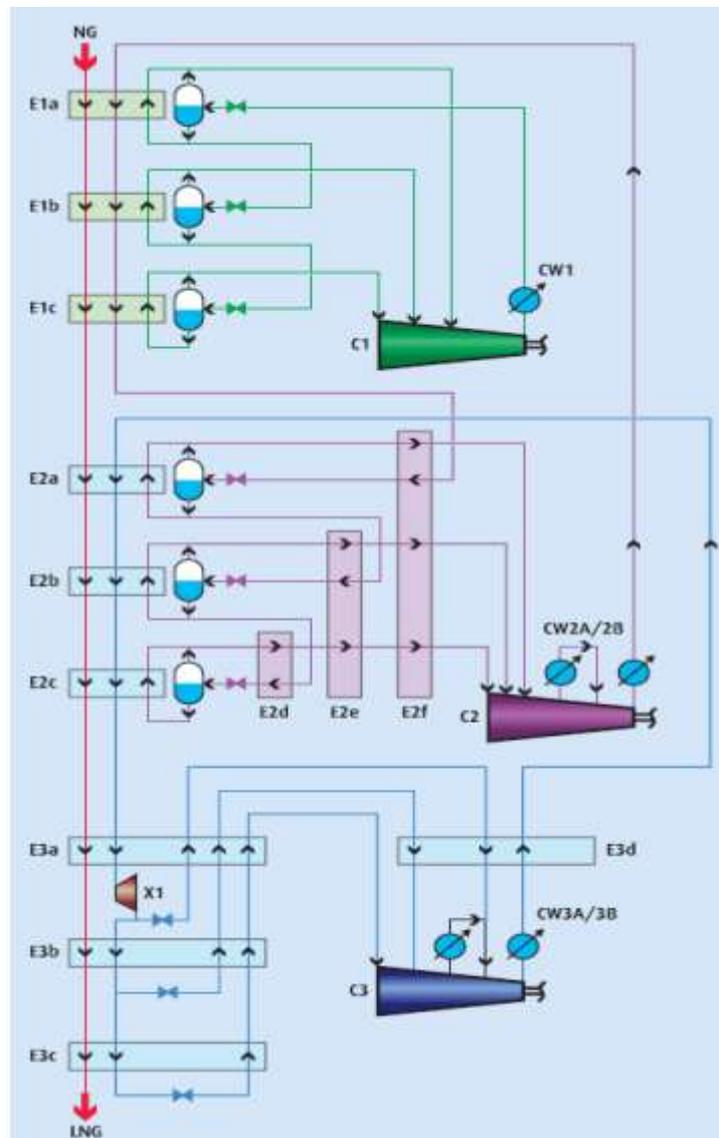


Figura 2.19 Processo de Cascata Clássica
(Fonte: FÖRG, 2006)

2.5.2 Processo APCI-C3MR

Esse método desenvolvido pela Air Products & Chemicals Inc. domina a indústria de LNG desde a década de 70. O termo C3MR refere-se ao propano (C3) e a uma mistura de refrigerantes de baixo peso molecular (nitrogênio, metano, etano e propano em diferentes proporções). Esse processo é dividido em duas partes: pré-resfriamento e liquefação (RONCEROS, 2009).

A primeira etapa ocorre com o propano puro, o qual é dividido em duas correntes: uma para resfriar o gás natural e outra para resfriar a MR (mistura refrigerante) a uma temperatura de até -35°C . O ciclo da MR é composto por uma série de compressores, os quais possuem pós-resfriadores em suas saídas para diminuir a temperatura de entrada no compressor seguinte e dos evaporadores de circuito de propano. Após a mistura de refrigerantes há um separador de líquidos e ela é dividida em duas correntes que reduzem a temperatura do gás natural a -100°C e a -162°C (PILLARELLA et al., 2005).

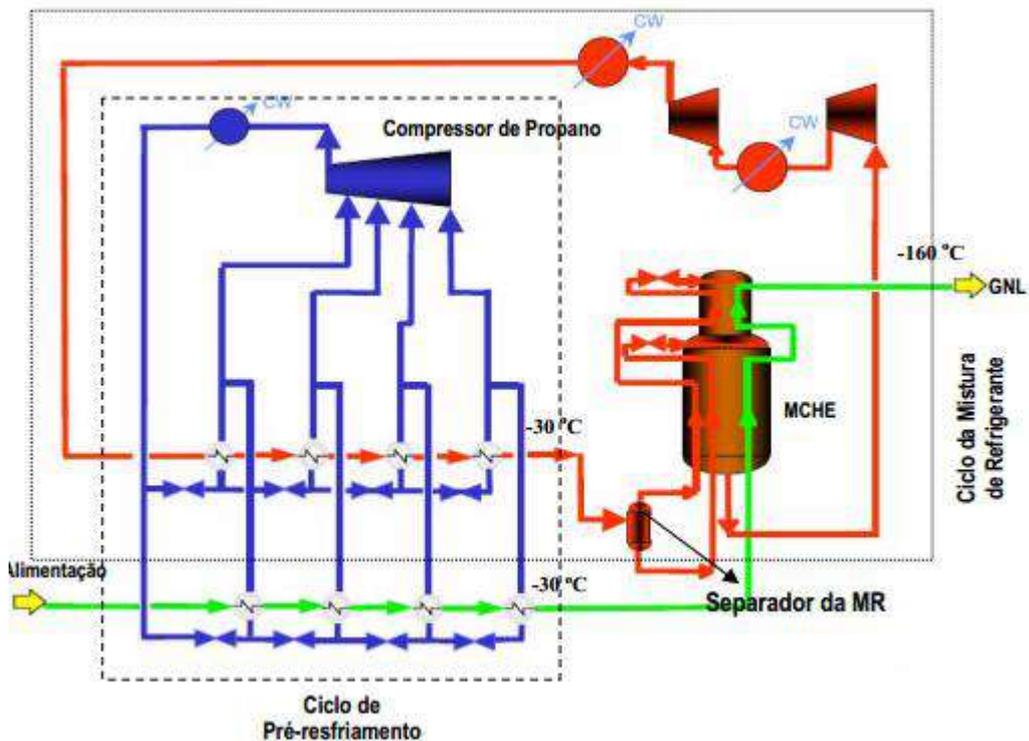


Figura 2.20 Processo de APCI-C3MR
(Fonte: MARTIN et al., 2005)

2.5.2 Processo PRICO

Esse processo foi desenvolvido pela Black & Veatch para plantas de LNG com produção de 1,3 mtpa. Nesse método de liquefação há apenas um ciclo de compressão e o fluido refrigerante consiste em uma mistura de nitrogênio e hidrocarbonetos (metano, etano, propano e isopentano).

A Figura 2.17 apresenta o esquema do processo de liquefação PRICO (RONCEROS, 2009). A mistura de fluidos refrigerantes, antes de entrar em contato com o gás natural, é comprimida e condensada. Então, a MR segue para uma válvula de expansão, onde há uma formação de uma mistura saturada de vapor e líquida de temperatura consideravelmente mais baixa. A corrente líquida é dividida em duas: uma irá resfriar o gás natural e a outra irá condensar a corrente de MR. O vapor formado é vaporizado a baixas pressões e enviado ao compressor. Abaixo, o esquema do processo de liquefação PRICO (RONCEROS, 2009).

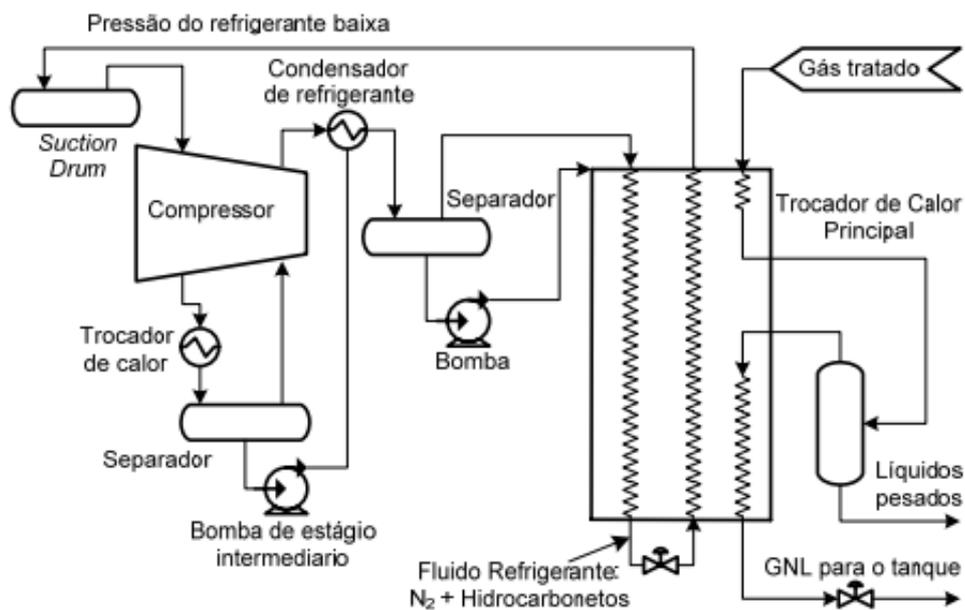


Figura 2.21 Processo PRICO
(Fonte: PRICE, 2007)

3 LNG: PREMISSAS DE SÍNTESE DO PROCESSO E FLUXOGRAMA

Neste Capítulo, são apresentadas heurísticas e premissas empregadas na definição do fluxograma de processo LNG.

3.1 Premissas Adotadas neste Trabalho

Para a etapa de remoção de gases ácidos, utilizou-se o processo de absorção com aminas (MEA) e para remoção de água, foi utilizada absorção com glicol (MEG). Adicionalmente, a etapa de remoção de hidrocarbonetos pesados utilizou o processo de fracionamento de hidrocarbonetos condensáveis. Finalmente, para liquefação foi utilizado o processo de Joule-Thompson. A escolha seleção tem como base o fato destas tecnologias serem maduras e amplamente empregadas em plantas de produção de LNG.

Como a composição do gás natural varia de acordo com a região de exploração e como o processo de liquefação do gás natural tende a ser utilizado, em grande escala, em FLNGs (*Floating Liquefied Natural Gas*), adotou-se a composição do Campo de Gorgon. Este reservatório situa-se na região noroeste da Austrália, onde atualmente existe o maior projeto de FLNG do mundo: a Prelude. A Tabela 3.1 exhibe as composições do gás de alimentação do Campo de Gorgon.

Tabela 3.1 Composição do Gás de Alimentação no Campo de Gorgon
(Fonte: adaptado. COLOMBO et al., 2010)

Componente	Fração Molar (%)
CO ₂	15.00
N ₂	3.00
Metano	76.71
Etano	3.23
Propano	0.89
Butano	0.30
Pentano e mais pesados	0.13
H ₂ O	0.74
Total	100

Para o cálculo dos isômeros dos hidrocarbonetos, foram feitos ajustes de acordo com os dados obtidos em VATANI, A. et al. 2012.

Tabela 3.2 Composição dos Isômeros dos Hidrocarbonetos no Gás Natural
(Fonte: adaptado. VATANI et al., 2012)

Isômero	Fração Molar
i-butano	0.019
n-butano	0.012
<i>Butano total</i>	<i>0.031</i>
i-pentano	0.014
n-pentano	0.011
C₆⁺	0.008
<i>Pentano e mais pesados</i>	<i>0.033</i>

Assim, para que a composição utilizada na simulação possa ter os mesmos percentuais de cada isômero mostrado na Tabela 3.2, primeiramente foram calculados quanto o isômero *i* e o isômero *n* representavam na totalidade do hidrocarboneto.

Tabela 3.3 Percentual de Isômeros de Hidrocarbonetos

Isômero	Fração Molar (%)
i-butano	61,29 ^(*)
n-butano	38,71 ^(*)
<i>Butano total</i>	<i>100</i>
i-pentano	42,43 ^(*)
n-pentano	33,33 ^(*)
C₆⁺	24,24 ^(*)
<i>Pentano e mais pesados</i>	<i>100</i>

(*) Os cálculos foram feitos dividindo-se o isômero (*i* ou *n*) pela quantidade de hidrocarboneto total.

Finalmente, para chegar à composição final utilizada no trabalho, multiplicou-se o percentual dos isômeros *i* e *n* (ver Tabela 3.3) pela fração molar total de hidrocarbonetos isômeros exibidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.4 Composição do Gás de Alimentação

Componente	Fração Molar (%)
CO₂	15.00
N₂	3.00
Metano	76.71

Etano	3.23
Propano	0.89
n-butano	0.12
i-butano	0.18
n-pentano	0.04
i-pentano	0.06
C₆⁺	0.03
H₂O	0.74
Total	100

As condições de corrente também tiveram que ser calculadas, uma vez que os dados de projetos de LNG exibem apenas a produção diária. Desse modo, adotou-se como base de produção o volume de LNG pretendido pela Prelude, o qual é de 3,6 milhões de toneladas por ano, o que equivale a 410,96 t/h. De acordo com os dados contidos em VATANI et al (2012), para uma alimentação de gás natural de 14.942,285 kmol/h obtém-se 10.608,651 kmol/h de LNG. Sendo assim, apenas 71% do que é alimentado é transformado no produto desejado. Assim sendo, para atingir-se o volume de 410,96 t/h, a vazão do gás de alimentação neste trabalho foi adotada como 578,82 t/h. Os dados de pressão e temperatura foram retirados de COLOMBO et al. (2010). A Tabela 3.5 lista os parâmetros de processo utilizados:

Tabela 3.5 Parâmetros Operacionais Adotados na Simulação

Parâmetro	Valor
Pressão	160 °C
Temperatura	472 bar
Vazão	578,82 t/h

No processo de compressão, foi utilizada a razão de compressão próxima a 2,7, na definição da pressão dos gases de saída desses equipamentos. Para os *intercoolers*, adotou-se como restrição a temperatura de saída da água de resfriamento, definida como 50°C. As perdas de carga nos *coolers*, nos *heaters* e nos trocadores casco-tubo foram consideradas iguais a 50 kPa.

Com as premissas apresentadas, os balanços de massa e energia foram realizados no simulador de processos ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.). Para o cálculo de propriedades termodinâmicas, adotou-se os pacotes Peng-Robinson (setores do fluxograma compreendendo desidratação, compressão, remoção de hidrocarbonetos pesados e liquefação) e o Pacote de Aminas (remoção de CO₂).

- Pacote de Aminas: pacote que contém modelos termodinâmicos desenvolvidos para simulação de plantas de amina. Esse pacote possui limitações quanto à concentração mássica, temperatura e pressão. Para o presente trabalho, vale ressaltar as limitações referentes à MEA, que são: concentração mássica entre 0-30%, pressão parcial do gás ácido entre 0.00001-300 psia e temperatura entre 77-260°F.
- Peng-Robinson: pacote adequado ao cálculo de equilíbrio líquido-vapor para hidrocarbonetos. Contém parâmetros melhorados para interação binária de todos os pares de hidrocarbonetos contidos na biblioteca do sistema, assim como para a maioria dos pares hidrocarbonetos-não-hidrocarbonetos.

As demais condições operacionais do fluxograma foram objeto de estudo no presente trabalho.

3.2 Fluxograma do Processo

O fluxograma confeccionado neste trabalho pode ser dividido em três partes: remoção de CO₂, desidratação do gás natural, enriquecimento de metano no gás processado e processo de liquefação. A seguir, essas etapas serão detalhadas.

3.2.1 Processo de Remoção de Dióxido de Carbono

Como o processo de absorção é favorecido a elevadas pressões e baixas temperaturas, antes de entrar na coluna absorvedora, o gás proveniente do reservatório deve ser condicionado para atender às restrições de alimentação à etapa de liquefação do gás.

Considerando-se que o reservatório o gás natural encontra-se a pressões extremamente elevadas, o gás produzido deve ser despressurizado até que sejam atingidas pressões seguras de operação.

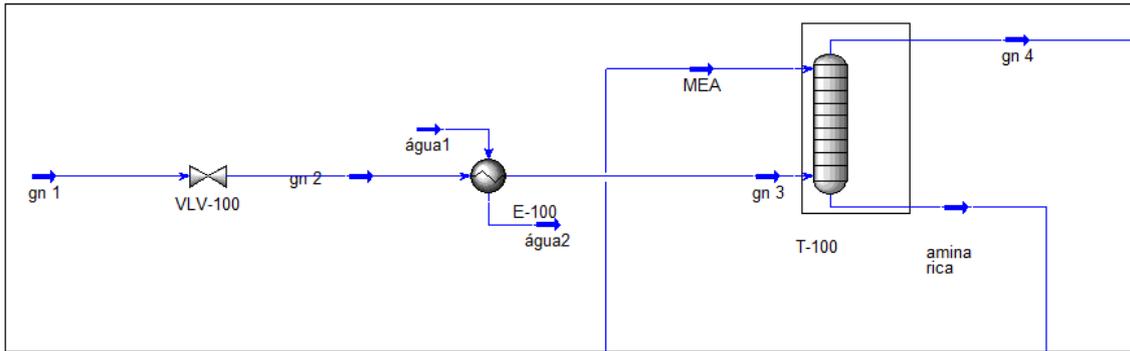


Figura 3.1 Configuração do Sistema de Absorção de CO₂

Após passar pela válvula de expansão (**VLV-100**) e ser despressurizado e levemente resfriado, o gás (**gn2**) é então resfriado utilizando-se um trocador de calor do tipo casco-tubo (**E-100**) com água como fluido de refrigerante. É importante destacar que como exigência de projeto, a água de saída do resfriamento não pode ter temperaturas superiores a 50°C.

Depois de condicionar-se a corrente de gás natural (**gn3**) de acordo com as especificações, ele segue para a coluna absorvedora, onde entra como corrente de fundo e escoar em contracorrente com uma solução de MEA a 7,7% que entra no topo da coluna absorvedora. Como produto dessa etapa, tem-se duas correntes: **gn4** e **amina rica**. Esta segue para a regeneração (Figura 3.2) enquanto aquela vai para as próximas etapas de processamento. A figura abaixo ilustra essa primeira fase.

A regeneração da MEA consiste em primeiramente resfriar a corrente e despressurizá-la, de modo a favorecer a reação inversa de absorção. Então, a amina vai para o *stripper*, onde se geram duas correntes: uma de topo contendo principalmente água e CO₂ e outra de fundo com a amina regenerada. Este fluxo e seguirá para o reciclo e voltará ao processo de absorção, porém antes deve ser feito um *make-up* de água para repor o que foi perdido durante o *stripper*, evitando assim que a concentração mássica de MEA esteja acima do permitido pelo Pacote de Aminas. Finalmente, ela será resfriada por meio de integração energética com a corrente que entra no *stripper* seguindo para a coluna absorvedora de CO₂.

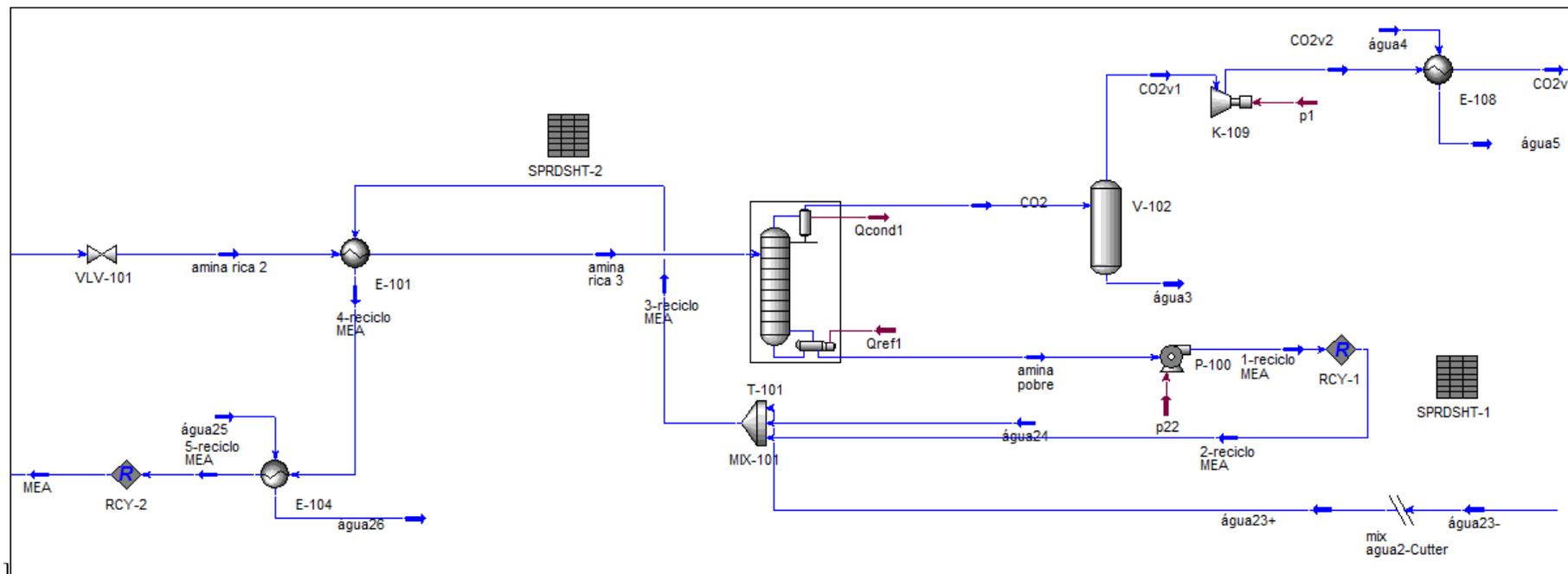


Figura 3.2 Configuração do Sistema de Recuperação de MEA

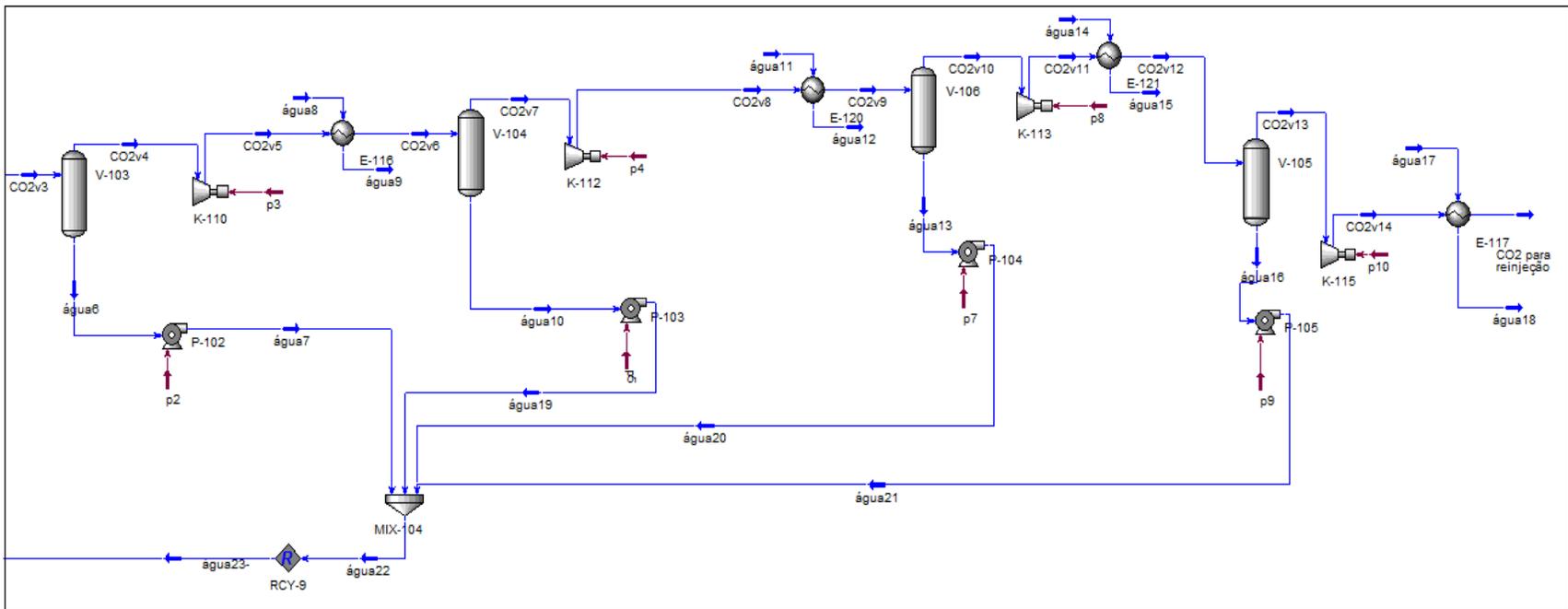


Figura 3.3 Configuração do Sistema de Compressão de CO₂

A corrente de topo da *stripper*, composta por água e CO₂, passa por trem composto por compressores e *intercoolers*. Com isso, a água condensa, sendo separada em tanques *flash*. Esta água recuperada é retornada para misturar-se com a corrente de recirculação de MEA (pobre). O CO₂ comprimido é utilizado para reinjeção nos poços e consequentemente aumentar a recuperação de petróleo (não simulada a etapa de EOR).

3.2.2 Processo de Desidratação do Gás Natural

O gás natural sem CO₂ é alimentado em uma segunda coluna absorvedora (T-102), pelo fundo. No topo desta coluna, existe uma alimentação com uma solução de MEG. No escoamento em contracorrente, o contato entre as fases resulta na absorção de água presente é absorvida pelo glicol. Na simulação, a pressão de entrada do gás doce (gn4) foi variada de 4.700 kPa – 5.150 kPa para que fosse feita a análise de quantidade de água absorvida e também da quantidade de metano perdida durante o processo. A pressão de alimentação do gás doce (gn4) é objeto de análise neste estudo. A etapa desidratação gera duas correntes, gn5 e glicol rico. A primeira segue para a etapa seguinte de remoção de hidrocarbonetos condensáveis, enquanto a segunda, contendo o MEG hidratado, é enviada para regeneração.

No caminho da regeneração, o MEG passa por uma válvula de expansão e depois é aquecido por integração energética. Ao chegar ao *stripper*, são geradas três correntes: uma no fundo (glicol pobre) e duas no topo (água³² e água + HC). A corrente glicol pobre primeiramente recebe um make-up de água para repor a quantidade perdida durante a destilação. Em seguida, ela é resfriada pela corrente de glicol rico⁴ e é comprimida, retornando para a coluna de absorção de água. O fluxograma da etapa de desidratação é mostrado na Figura 3.4.

De modo a obter-se um sistema energeticamente eficiente, a corrente de água + HC foi queimada para gerar energia elétrica para os compressores, conforme Figura 3.5.

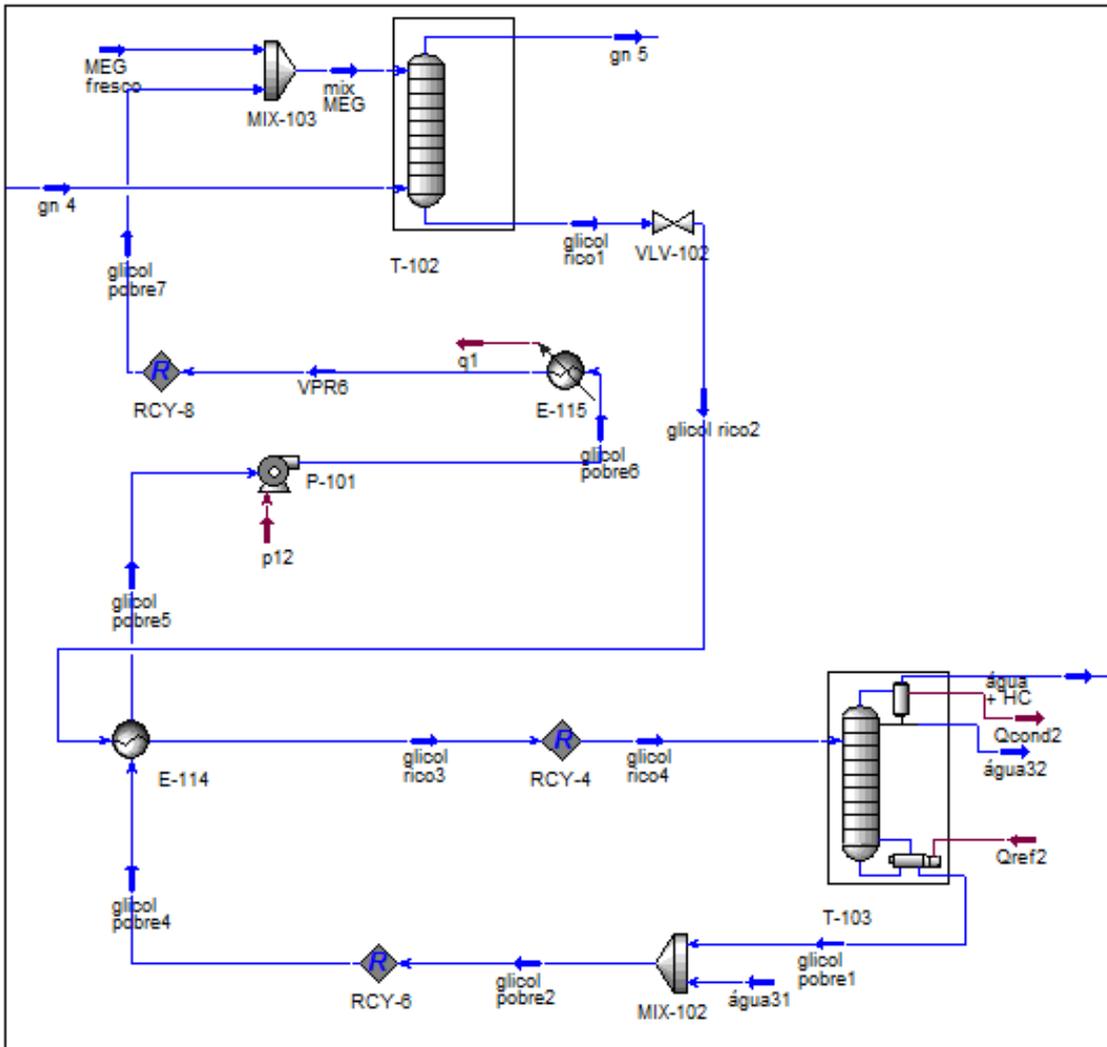


Figura 3.4 Configuração do Sistema de Desidratação e de Recuperação de MEG

De modo a obter-se um sistema energeticamente eficiente, a corrente de **água + HC** foi queimada para gerar energia elétrica para os compressores.

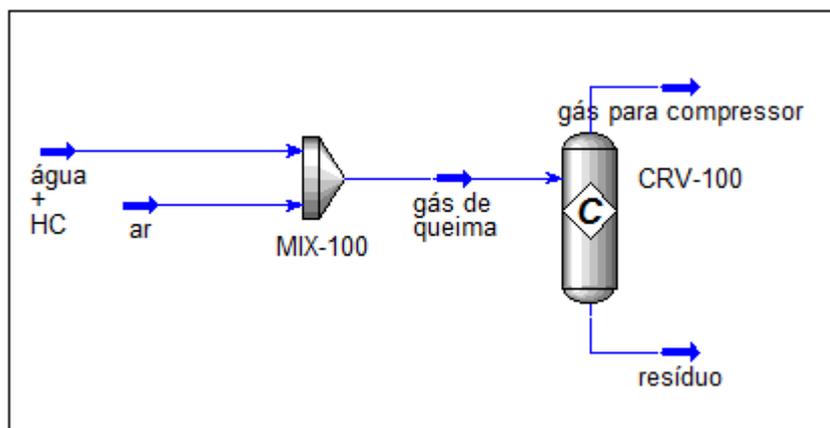


Figura 3.5 Configuração do Sistema de Queima de Gás

3.2.3 Processo de Enriquecimento de Metano

Após ser processado, o gás contendo principalmente metano em sua composição é comprimido e resfriado para que solventes residuais (MEA e MEG) sejam condensados, assim como eventuais traços de água, removidos em tanque flash. A fração vaporizada segue para coluna de destilação, que produz como corrente de topo met1 e como corrente de fundo C1+. Utiliza-se a corrente de saída met1 para reduzir a utilização de água para resfriamento da corrente gn7.

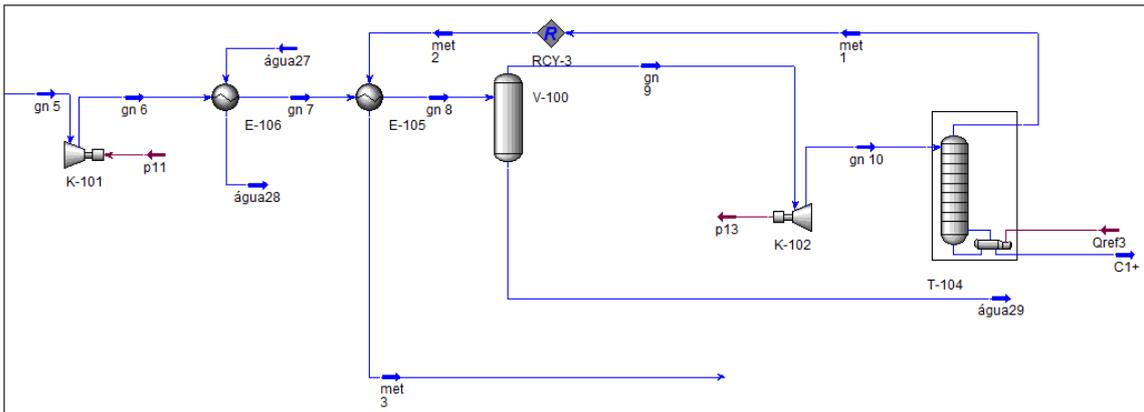


Figura 3.6 Configuração do Sistema de Enriquecimento de Metano

3.2.4 Processo de Liquefação

Após todas as etapas de alteração e ajuste da composição do gás natural, a corrente rica em metano segue para a última fase: a liquefação.

Esse processo é constituído por uma série de compressores seguidos por trocadores casco-tubos, visando-se posterior expansão (VLV-104), para, por efeito Joule-Thomson, atingir temperaturas criogênicas. Após cada etapa de compressão é necessário resfriar o metano, pois caso contrário ele atingiria temperaturas muito elevadas, diminuindo a eficiência do processo.

Por fim, utiliza-se um tanque flash para separar a parte vaporizada da parte líquida. A parte líquida (LNG) segue para armazenamento enquanto a parte vaporizada (met16) é reciclada via integração energética com a corrente proveniente do processo de compressão.

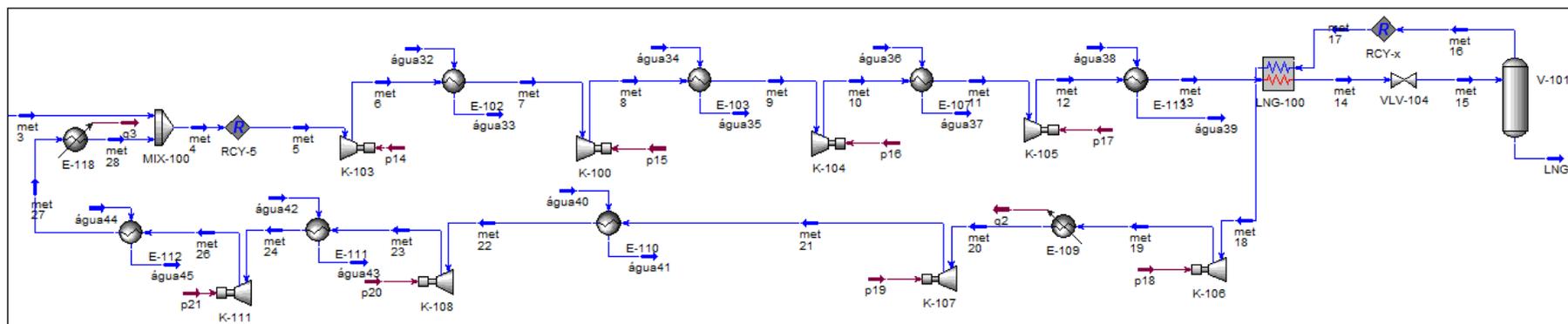


Figura 3.7 Configuração do Sistema de Liquefação

4 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

O capítulo inicialmente apresenta análises de sensibilidades de pressões da absorvedora de CO₂ e da coluna de absorção de água para definir condições de operação destas duas etapas do fluxograma. A seguir os balanços de massa e energia do fluxograma de processos são apresentadas e analisadas.

4.1. Análise de Sensibilidade de Desempenho à Pressão na Absorvedora de CO₂

Avaliou-se o impacto da pressão de operação da absorvedora no desempenho do processo. A análise varreu a faixa 4.000 a 6.800 kPa, na saída da **VLV-100**. Desse modo, foi possível avaliar a quantidade de CO₂ absorvido pela solução aquosa de MEA e a quantidade de água gasta para resfriar o gás natural, uma vez que quanto menor a expansão, menor será a sua redução de temperatura, e portanto, maior o custo com resfriamento. É importante ressaltar, que foi considerada a perda de carga de 50 kPa que o gás sofre ao entrar no trocador de calor do tipo casco-tubo, por isso, a variação de pressão do gás na coluna absorvedora foi de 5.000 – 5.450 kPa.

A Figura 4.1 apresenta a vazão molar da corrente **água1** necessária para resfriar a corrente de gás natural proveniente do poço, o percentual de metano contido na alimentação que segue para o processo (metano na **gn4**) e o percentual de CO₂ que é removido do gás rico alimentado. Os cálculos são mostrados abaixo

$$\%gn4 = \frac{\text{composição de metano na corrente de alimentação} - \text{composição metano na gn4}}{\text{composição de metano na corrente de alimentação}} * 100$$

$$\%CO2rem = \frac{\text{composição de CO2 na corrente de reinjeção}}{\text{composição de CO2 na corrente de alimentação}} * 100$$

A Tabela 4.1 mostra o aumento da absorção de CO₂ com o aumento de pressão, uma vez que a absorção é favorecida a elevadas pressões e baixas temperaturas. Observa-se, também, que as variáveis mais impactadas (respostas do processo à variação de pressão de absorção) são a vazão de água de resfriamento e a quantidade de metano perdida na corrente **gn4**. Ou seja, operações a pressões maiores reduzem a quantidade de metano enviada para liquefação. Para a vazão de alimentação de gás natural e de recirculação de solvente empregada, esta perda foi de 237,84 (Kgmol/h)/kPa. Por outro lado, a remoção de CO₂ mantém-se praticamente constante ao

longo de toda a faixa de pressão analisada. Destaca-se que, na análise, a vazão de recirculação de solvente foi mantida constante.

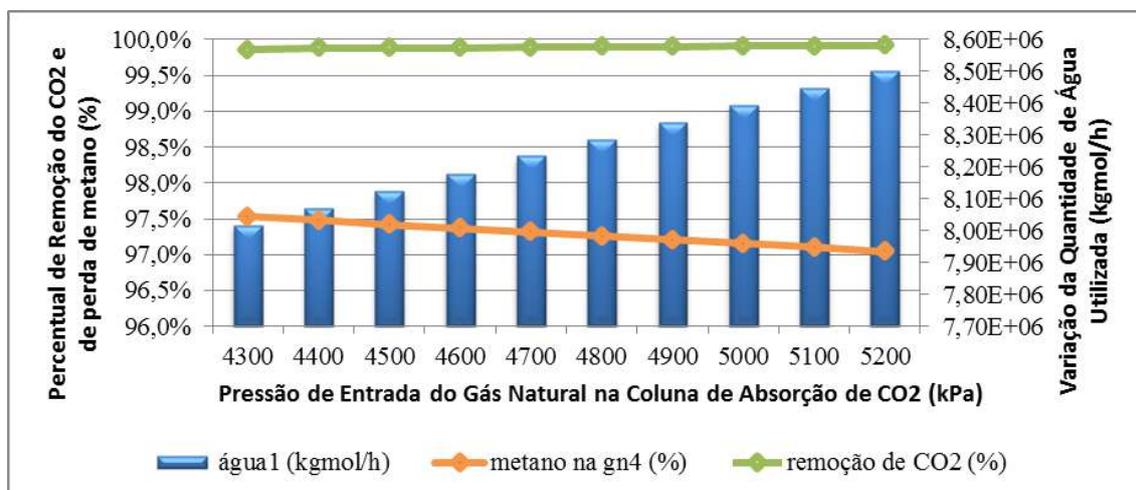


Figura 4.1 Respostas à Variação da Pressão de Entrada na Coluna de Absorção de CO₂

Tabela 4.1 Dados da Variação de Pressão de Entrada na Coluna de Absorção de CO₂

T-100 (kPa)	Água1 (kgmol/h)	Metano na gn4 (kgmol/h)	Metano na gn4 (%)	CO ₂ para reinjeção (kgmol/h)	Remoção CO ₂ (%)
4300	8,02E+06	2,87E+06	97,5%	5,75E+05	99,9%
4400	8,07E+06	2,87E+06	97,5%	5,75E+05	99,9%
4500	8,13E+06	2,87E+06	97,4%	5,75E+05	99,9%
4600	8,18E+06	2,87E+06	97,4%	5,75E+05	99,9%
4700	8,23E+06	2,87E+06	97,3%	5,75E+05	99,9%
4800	8,29E+06	2,87E+06	97,3%	5,75E+05	99,9%
4900	8,34E+06	2,86E+06	97,2%	5,76E+05	99,9%
5000	8,39E+06	2,86E+06	97,2%	5,76E+05	99,9%
5100	8,45E+06	2,86E+06	97,1%	5,76E+05	99,9%
5200	8,50E+06	2,86E+06	97,0%	5,76E+05	99,9%
5300	8,55E+06	2,86E+06	97,0%	5,76E+05	99,9%
5400	8,61E+06	2,86E+06	96,9%	5,76E+05	99,9%
5500	8,66E+06	2,85E+06	96,9%	5,76E+05	99,9%
5600	8,71E+06	2,85E+06	96,8%	5,76E+05	99,9%
5700	8,76E+06	2,85E+06	96,8%	5,76E+05	99,9%
5800	8,82E+06	2,85E+06	96,7%	5,76E+05	99,9%
5900	8,87E+06	2,85E+06	96,7%	5,76E+05	99,9%
6000	8,92E+06	2,85E+06	96,6%	5,76E+05	100,0%
6100	8,97E+06	2,85E+06	96,6%	5,76E+05	100,0%
6200	9,02E+06	2,84E+06	96,5%	5,76E+05	100,0%
6300	9,08E+06	2,84E+06	96,5%	5,76E+05	100,0%
6400	9,13E+06	2,84E+06	96,4%	5,76E+05	100,0%
6500	9,18E+06	2,84E+06	96,4%	5,76E+05	100,0%
6600	9,23E+06	2,84E+06	96,3%	5,76E+05	100,0%
6700	9,28E+06	2,84E+06	96,3%	5,76E+05	100,0%
4300	9,33E+06	2,83E+06	96,2%	5,76E+05	100,0%

4.2. Análise de Sensibilidade de Desempenho à Pressão da Absorvedora de H₂O

A pressão de entrada da corrente **gn4** (e da coluna absorvedora) na etapa de desidratação com MEG foi variada na faixa 4.075 – 5.475 kPa, ao aumentar-se mais a pressão perdia-se convergência. Como respostas do processo, avaliou-se a quantidade de LNG produzido e a energia obtida pela queima dos gases de combustão. Como a água gerada na absorção não pode ser aproveitada no processo devido a sua elevada temperatura, o volume de água absorvido não foi considerado, apenas garantiu-se que a especificação de água fosse mantida dentro dos valores estipulados. A potência gerada nessa etapa é utilizada para fornecer energia aos demais compressores utilizados ao longo do processo.

A Figura 4.2 e a Tabela 4.2 mostram que conforme a pressão de entrada na coluna de desidratação aumenta, maior é a geração de potência. Isso ocorre devido à perda de metano para a corrente glicol rico¹, quanto mais metano é arrastado para esse corrente, maior a vazão da corrente destinada a queima (corrente **água + HC**).

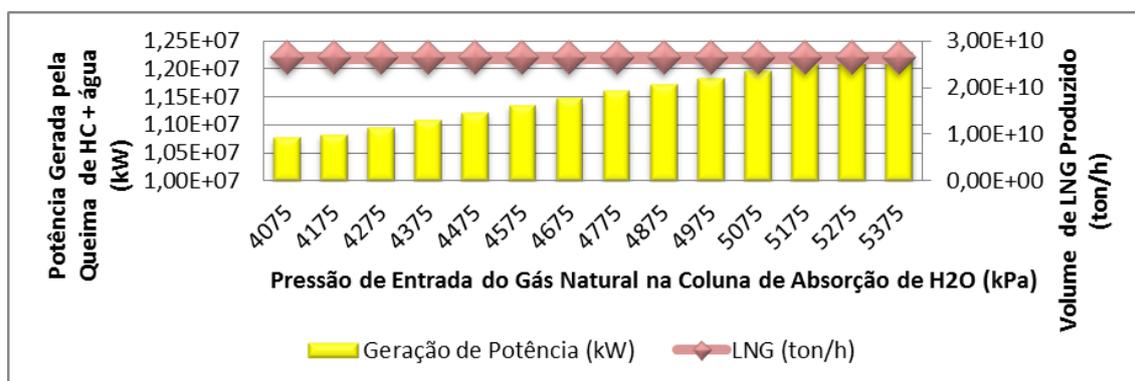


Figura 4.2 Análise da Variação da Pressão de Entrada na Coluna de Desidratação

Tabela 4.2 Dados da Variação de Pressão de Entrada na Coluna de Desidratação

T-101 (kPa)	Geração de Potência (kJ/h)	ton./h de LNG produzido
4075	1,08E+07	2,64E+10
4175	1,08E+07	2,64E+10
4275	1,10E+07	2,64E+10
4375	1,11E+07	2,64E+10
4475	1,12E+07	2,64E+10
4575	1,14E+07	2,64E+10
4675	1,15E+07	2,64E+10
4775	1,16E+07	2,64E+10
4875	1,17E+07	2,64E+10
4975	1,19E+07	2,64E+10
5075	1,20E+07	2,64E+10

5175	1,21E+07	2,64E+10
5275	1,22E+07	2,64E+10

4.2. Estimativa de Ganhos Econômicos

Para análise e escolha do melhor cenário de operação, avaliou-se o ganho econômico devido à geração de energia, reduzindo assim a quantidade gás natural a ser consumido com esta finalidade. Adicionalmente, avaliou-se quanto de LNG seriam produzidos, de acordo com os dados de State of the Energy Market (2007), o preço do LNG na Austrália pode ser equiparado ao preço do petróleo. Na Tabela 4.3, encontram-se os preços e conversões considerados nos cálculos. Destaca-se que a energia elétrica necessária para o funcionamento das operações em alto mar é proveniente de um sistema de geração de energia, seja na própria plataforma ou em um navio contratado. Marcellos et al. (2011)

Tabela 4.3 Preços e Conversões Utilizados

Preço barril de petróleo (US\$)	78,44 ⁽¹⁾
Custo de água (US\$/m³)	4,83 ⁽²⁾
Densidade da água a 25°C (kg/m³)	997,0479
Custo de energia (US\$/kWh)	0,154
Conversão (ton LNG para m³)	Multiplicar por 1,379 ⁽⁴⁾

(1) Fonte: Index mundi

(2) Fonte: Semae

(3) Fonte: Marcellos, 2011

(4) Fonte: LNG plants

Tabela 4.4 Análise da Receita Gerada de Acordo com a Variação da Pressão de Entrada em T-100 e T-101

T-100 (kPa)	T-102 (kPa)	Custo água (US\$)	Reinjeção de CO2 (US\$)	Receita de LNG (US\$)	Aproveitamento Energético (US\$)	Receita Total (US\$)
4300	4075	7,00E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,66E+06	9,600E+05
4400	4175	7,05E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,67E+06	9,629E+05
4500	4275	7,10E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,69E+06	9,798E+05
4600	4375	7,14E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,71E+06	9,951E+05
4700	4475	7,19E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,73E+06	1,010E+06
4800	4575	7,24E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,75E+06	1,024E+06
4900	4675	7,28E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,77E+06	1,040E+06
5000	4775	7,33E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,79E+06	1,055E+06
5100	4875	7,38E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,81E+06	1,069E+06
5200	4975	7,42E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,82E+06	1,083E+06
5300	5075	7,47E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,84E+06	1,096E+06
5400	5175	7,52E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,86E+06	1,109E+06
5500	5275	7,56E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,88E+06	1,123E+06
5600	5375	7,61E+05	3,97E+03	2,07E+12	1,89E+06	1,134E+06
5700	5475	7,65E+05	3,97E+03	2,07E+12	0,00E+00	-

						7,653E+05
						-
5800	5475	7,70E+05	3,97E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,699E+05
						-
5900	5475	7,74E+05	3,97E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,744E+05
						-
6000	5475	7,79E+05	3,97E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,789E+05
						-
6100	5475	7,83E+05	3,97E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,835E+05
						-
6200	5475	7,88E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,880E+05
						-
6300	5475	7,93E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,926E+05
						-
6400	5475	7,97E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	7,971E+05
						-
6500	5475	8,02E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	8,016E+05
						-
6600	5475	8,06E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	8,060E+05
						-
6700	5475	8,11E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	8,106E+05
						-
6800	5475	8,15E+05	3,98E+03	2,07E+12	0,00E+00	8,150E+05

A receita gerada foi calculada apenas com os elementos de maior sensibilidade: custo da água e o aproveitamento de energia. Como os ganhos com a reinjeção de CO₂ e produção de LNG mantêm-se constante em todos os cenários, eles foram desconsiderados nessa análise.

Com base nos valores reportados na Tabela 4.4, adotou-se como melhor opção a pressão de entrada em T-100 igual a 5.600 kPa e na T-101 como 5.375 kPa. Tal escolha foi feita após avaliar em qual situação o aumento percentual da Receita Total seria maior.

4.4. Simulação do Caso Base

Com base nas análises apresentadas, os balanços de massa e de energia foram realizados para pressão de entrada em T-100 igual a 5.200 kPa e na T-102 como 4.975 kPa.

A Tabela 4.5 e Tabela 4.6 apresentam os dados das principais correntes de processo, as correntes são:

As correntes são: gn1 (alimentação de gás), gn4 (gás doce), gn5 (gás doce e seco), LNG (LNG produzido), água + HC (corrente a ser queimada), Amina Rica 1 (corrente de fundo da absorvedora de CO₂), MEA (alimentação de MEA na absorvedora de CO₂), glicol pobre 7 (corrente de glicol pobre em H₂O que retorna a absorvedora), glicol rico 1 (corrente de fundo da absorvedora de H₂O) e CO₂ para reinjeção (corrente rica em CO₂).

Tabela 4.5 Correntes de Processo Gerais

Corrente	gn1	gn4	gn5	LNG	água + HC	Amina Rica 1	MEA	Glicol Pobre 7	Glicol Rico 1	CO₂ para reinjeção
Temperatura (°C)	160	39,95	29,60	-162,4	80,0	45,0	40	30	29,75	40
Pressão (kPa)	4720	4900	4900	101	155	5200	4950	4750	4975	2000
Vazão Mássica (kg/h)	8,264e+7	5,531e+7	4,576e+7	2,642e+7	1,323e+7	2,525e+9	2,498e+9	2,629e+9	2,665e+9	2,701e+7
Vazão Volumétrica (m³/h)	2,083e+5	3,149e+6	1,440e+5	8,758e+4	3,190e+4	2,539e+6	2,503e+6	2,530e+6	2,583e+6	3,586e+4

A pressão e temperatura do LNG produzido estão dentro das especificações estipuladas (temperatura mínima de -161,5 °C e pressão ambiente) e o balanço de massa fecha.

Tabela 4.6 Composições Mássicas das Correntes de Processo

Corrente	gn1	gn4	gn5	LNG	água + HC	Amina Rica 1	MEA	Glicol Pobre 7	Glicol Rico 1	CO₂ para injeção
Metano	0,57192	0,82925	0,87322	0,97305	0,44843	0,00055	-	-	0,00222	0,05170
Etano	0,04514	0,06570	0,03879	0,02244	0,14094	0,00004	-	-	0,00070	0,00356
Propano	0,01824	0,02675	0,01068	0,00023	0,07509	0,00001	-	-	0,00037	0,00101
i-Butano	0,0497	0,00741	0,00521	0,00023	0,01298	-	-	-	0,00006	0,00001
n-Butano	0,00314	0,00468	0,00116	0,00003	0,01560	-	-	-	0,00008	0,00001
i-Pentano	0,00185	0,00276	0,00179	0,00002	0,00534	-	-	-	0,00003	0,00001
n-Pentano	0,00145	0,00217	0,00071	-	0,00660	-	-	-	0,00003	-
C ₆ ⁺	0,00126	0,00187	0,00100	-	0,00438	-	-	-	0,00002	-
CO ₂	0,30679	0,00004	-	-	0,00016	0,02902	0,01918	-	-	0,93778
H ₂ O	0,00619	0,00189	0,00030	-	0,28228	0,75441	0,76250	0,02655	0,02648	0,00401
12-C3diol	-	-	0,00002	-	0,00008	-	-	0,97345	0,96998	-
N ₂	0,03905	0,00002	0,06711	0,00545	0,00802	0,00002	-	-	0,00004	0,00187
MEA	-	-	-	-	0,00009	0,21596	0,21832	-	-	-

A composição do LNG produzido estão dentro das especificações estipuladas, em relação a concentração máxima de água e dióxido de carbono e a concentração mínima de metano.

4.2 Dados de Engenharia:

Os dados de engenharia e as condições operacionais são exibidos nesse subitem. Para exposição dos resultados, os dados de engenharia serão divididos módulos, de acordo com as principais funções dos equipamentos.

4.2.1 Intercoolers

Para a realização das trocas térmicas durante a simulação utilizou-se majoritariamente os trocadores de calor casco-tubo de configuração TEMA E, com a água como fluido de refrigeração. Nos casos em que a corrente encontrava-se com a temperatura antes da troca energética próxima a 40°C, optou-se por utilizarem-se coolers ou heaters, já que temperatura de approach – diferença entre a temperatura de entrada do fluido frio e a temperatura do fluido quente – ficaria fora do intervalo especificado para o projeto (10° C).

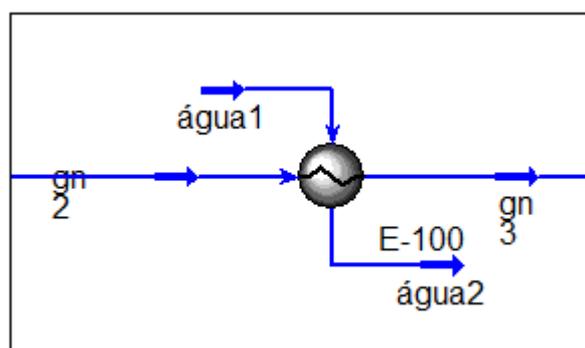


Figura 4.3 Módulo de *Intercoolers*

Tabela 4.7 Dados Operacionais dos *Intercoolers*

Equipamento	Carga Térmica (kJ/C-h)	Consumo de Água (kgmole/h)
E-100	5,03e+8	8,5e+6
E-101	4,61e+10	-
E-102	1,0e+10	7,3e+7
E-103	1,18e+10	1,5e+8
E-104	1,53e+10	2,0e+8
E-105	4,0e+8	-
E-106	3,70e+8	7,2e+6
E-107	1,27e+10	1,6e+8
E-108	1,56e+10	4,2e+8
E-110	1,2e+10	2,6e+8
E-111	1,2e+10	2,7e+8
E-112	1,2e+10	2,4e+8
E-113	1,36e+10	1,6e+8
E-114	1,14e+11	-
E-116	8,81e+7	1,0e+10

E-117	8,51e+7	1,5e+6
E-120	1,09e+8	2,3e+6
E-121	9,35e+7	2,0e+6

Nos dados obtidos na Tabela 4.7, observa-se que nos trocadores **E-101**, **E-105** e **E-114** não há consumo de água. Nesses casos, foi feita a integração energética entre as correntes do processo, sempre colocando a corrente com menor viscosidade e maior tendência a depósito de sujeira nos tubos, para boas condições operacionais.

Na Tabela 4.8, encontram-se as cargas térmicas (de refervedores, condensadores, coolers) e as potências de bombas e compressores. Destaca-se que os refervedores em unidade flutuantes são elétricos.

Tabela 4.8 Cargas Térmicas e Potências

Corrente	Potência (kW)	Carga Térmica (kJ/h)
p1	9,6e+6	3,5e+10
p2	4,4e+5	1,6e+9
p3	3,4e+5	1,2e+9
p4	7,4e+5	2,7e+9
p5	245,7	8,8e+5
p7	623,0	2,2e+6
p8	7,2e+5	2,6e+9
p9	233,7	8,4e+5
p10	5,5e+5	2,0e+9
p11	2,5e+6	9,1e+9
p12	4,6e+6	1,7e+10
p13	6,2e+5	2,2e+6
p14	4,6e+7	1,7e+11
p15	5,0e+7	1,8e+11
p16	4,8e+7	1,7e+11
p17	4,6e+7	1,7e+11
p18	1,1e+8	4,1e+11
p19	1,1e+8	4,0e+11
p20	1,1e+8	4,0e+11
p21	9,5e+7	3,4e+11
p22	4,1e+6	1,5e+10
q1	2,9e+7	1,0e+11
q2	4,6e+7	1,7e+11
q3	2,2e+7	8,1e+10
Qref1	7,9e+8	2,8e+12
Qcond1	5,5e+8	2,0e+12
Qref2	1,2e+9	4,5e+12
Qcond2	1,2e+9	4,4e+12
Qref3	1,0e+6	3,6e+9

4.2.4 Módulo de Válvulas

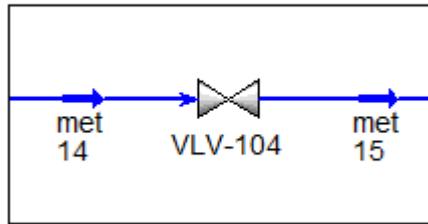


Figura 4.4 Módulo de Válvulas

Tabela 4.9 Dados de Engenharia de Válvulas

Equipamento	ΔP (kPa)
VLV-100	41.950
VLV-101	5.040
VLV-102	4.765
VLV-104	19.823,6

4.2.5 Módulo de *cold-box*

O trocador energético de LNG, também denominado *cold-box*, é mostrado na Figura 4.7. Nesse equipamento é possível realizar a troca térmica com mais de duas correntes, tornando o processo mais eficiente.

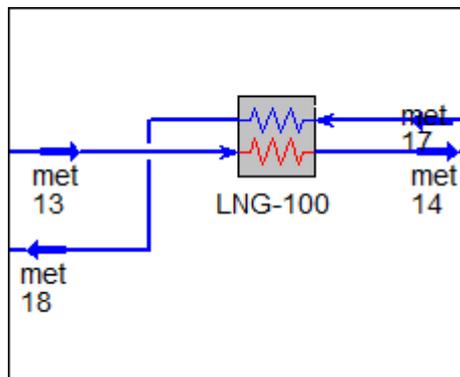


Figura 4.5 Módulo de *Cold-Box*

Tabela 4.10 Dados Operacionais do *Cold-Box*

Equipamento	T_{ent} fluido frio ($^{\circ}C$)	T_{sai} fluido frio ($^{\circ}C$)	T_{ent} fluido quente ($^{\circ}C$)	T_{sai} fluido quente ($^{\circ}C$)
LNG-100	-162,4	-25,31	40	-37

Tabela 4.11 Dados de Engenharia do *Cold-Box*

Equipamento	Carga Térmica (kJ/C-h)	Duty (kJ/h)	LMTD ($^{\circ}C$)
LNG-100	5,4e+9	4,8e+11	90,4

4.2.6 Módulo de Separadores Bifásicos

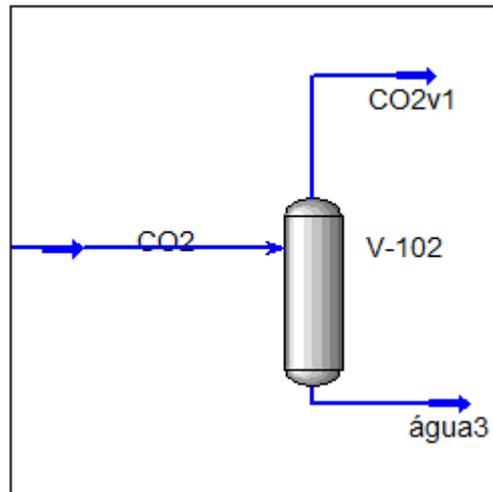


Figura 4.6 Módulo de Separadores Bifásicos

Tabela 4.12 Dados de Engenharia de Separadores Bifásicos

Equipamento	Pressão (kPa)	Temperatura (°C)
V-100	1,295e+4	-37,88
V-101	101,4	-162,4
V-102	100	98,22
V-103	125	40
V-104	151,3	40
V-105	918	40
V-106	358,5	40

4.2.7 Módulo de Colunas

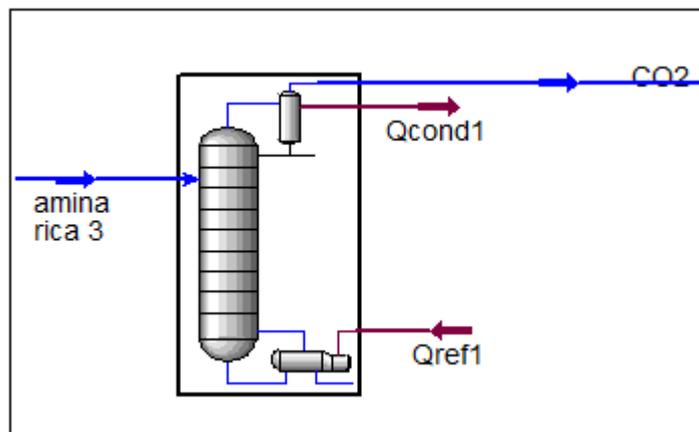


Tabela 4.13 Dados de Engenharia de Colunas

Equipamento	Número de Pratos	Razão de Refluxo
T-100	19	-
T-101	21	3,0
T-102	12	-
T-103	10	2,87
T-104	10	1,9

5 Conclusões e Recomendações

Neste trabalho, o processamento de gás natural com elevado teor de dióxido de carbono foi estudado. Os tratamentos utilizados consistiram em etapas de remoção de CO₂, desidratação do gás natural e separação de hidrocarbonetos condensáveis. Como composição base foram utilizados os dados técnicos do campo de Gorgon, situado na costa australiana.

Cada uma das etapas de processamento era seguida de cuidadosa análise para verificar se a corrente estava dentro das especificações estabelecidas pela agência reguladora. Em alguns casos, após o processamento ter sido finalizado e a corrente ter seguido para o módulo seguinte dentro da especificação, após esse segundo módulo a corrente estava fora da especificação, em relação ao primeiro componente. Nesses casos, foram feitas pequenas alterações de modo que no final a composição global estivesse correta e o gás estivesse apto para seguir para o processo de liquefação.

As pressões de entrada nas colunas de absorção foram variadas para que diferentes cenários fossem avaliados. Assim, o caso em que se obteve maior recuperação do produto com o menor uso de utilidades foi escolhido.

Ao final do processamento seguiu-se para a etapa de liquefação onde se obteve o gás natural liquefeito, com composição majoritariamente em metano e com percentual de gases ácidos e água dentro das exigências de projeto.

Para o desenvolvimento de trabalhos futuros no tema, sugere-se a realização de uma avaliação econômica detalhada (Capex e Opex) para as diferentes variações de pressão. Sendo assim, os custos com os equipamentos também serão elevados na escolha da melhor situação, já que quanto maior a pressão, maiores são os custos de equipamentos e também maiores serão os riscos envolvidos na operação da planta de liquefação de gás natural.

6 Referências Bibliográficas

ADEKOYA, O. A., Análise e Simulação de Processos de Produção de Gás Natural Liquefeito, 2005. Monografia (Grau de Engenheiro Químico), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

<http://agnatural.pt/pt/o-gas-natural/breve-historia-do-gas-natural>

ALMEIDA, J. S. C., Análise de Produção de Gás Natural do Pré-Sal via Dutos com MEG e Processamento Onshore, 2014. Monografia (Grau de Engenheiro Químico), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ANP, 2008. RESOLUÇÃO ANP Nº 16, DE 17.6.2008 - DOU 18.6.2008. Disponível em <nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id&id=RANP%2016%20-%202008> Acesso em 22 de fev. de 2015.

ANP, 2010. Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Seleccionados no Play do Pré-Sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil. 2010.

ARAÚJO, P. F., 2015. Torres de Separação por Absorção, Adsorção e Destilação. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/pizinha/torres-de-separao>> Acesso em 22 de fev. de 2015.

ARAUJO, O.Q.F., de MEDEIROS, J. L., ALVES, R.M.B. CO₂ Utilization: A Process Systems Engineering Vision. Chapter 2, in "CO₂ Sequestration and Valorization", Eds. Claudia do Rosario Vaz Morgado and Victor Paulo Peçanha Esteves, ISBN 978-953-51-1225-9, 2014.

BAIOCO, J. S., SANTAREM, C. A., BONE, R. B., FERREIRA FILHO, V. J. M. Custos e Benefícios Econômicos de Tecnologias de Transporte de Gás Natural no Brasil. In: 4º PDPETRO, 2007, Campinas, São Paulo.

BARBOSA, M. C., Produção de LGN a Partir de Correntes de CO₂ para Recuperação Avançada de Petróleo. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processo Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BEGAZO, C.D.T., Avaliação de um Ciclo de Liquefação Usando a Tecnologia de Refrigerante Misto para Plantas de Pequena Escala de GNL. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

BENDEZÚ, M. A. L., Avaliação Técnico-Econômico das Alternativas Tecnológicas de Transporte de Gás Natural, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

BNDES, Evolução da Oferta e da Demanda de Gás Natural no Brasil. Rio de Janeiro, 2006, n.24, p. 35-38.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. Disponível em: <bp.com/statisticalreview> Acesso em: 2 de fev. 2015.

BRAGA, B. A Quarta Onda da Inovação. Disponível em: <www.macaeeoffshore.com.br> Acesso em: 22 de fev. 2015.

BURANI, G. F., GALVÃO L. C. R., UDAETA, M. E. M, SLAUGHTER, C. Aspectos Tecnológicos do GNL e do Transporte do Gás Natural, 2003. Relatório Técnico, Departamento de Energia de Automação Elétricas da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, Campinas, São Paulo.

CAYRADE, P., Investments in Gas Pipelines and Liquefied Natural Gas Infrastructure is the Impact on the Security of Supply?. IEM – International Energy Markets, 2004

CHRISTENSEN, D. L., Gas Dehydration: Thermodynamic Simulation of the Water/Glycol Mixture, 2009. Aalborg University Esbjerg, Dinamarca.

COLOMBO, L., CURSAN, M., DELL'ORTO, L., PICCINELLI, C., RIBOLDI, L., Gorgon Natural Gas Project. 2010. Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Noruega.

CORNITIUS, T., SYNGAS Refiner, Medium-Scale Liquefaction Technology, 2006.

COSTA, I. V. L., Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO₂ no Setor Petróleo no Brasil. 2009. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DOS SANTOS, D. S., Análise Comparativa de Tecnologias de Separação de CO₂ no Processamento de Gás Natural. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

EPE, *Plano Decenal de Expansão de Energia – PDE 2020* da EPE. Rio de Janeiro, RJ, 2011, 5 p.

FERRO, F., TEIXEIRA, P.. *Os Desafios do Pré-Sal*. Brasília, Série Cadernos de Altos Estudos, n. 5, 2009. 78 p.

FÖRG W., BACH W., STEINBAUER M., STOCKMANN R., VOGGENREINTER F., Spiral wound heat exchanger for LNG base load plants, Process Engineering and Contracting Division (Linde), Linde AG, 2006.

GOUVEIA, F. “Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal”. *Conhecimento & Inovação* v.6 n.1 Campinas. 2010.

GPSA – GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION. *Engineering Data Book*. Gas Processors and Suppliers Association, Tulsa, OK, USA, 2004.

GUO, B., GHALAMBOR, A. *Natural Gas Engineering Handbook*. 2^a ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2012. 410 p.

J. Formigalli, November 2007, “Pre-Salt Reservoirs Offshore Brazil: Perspectives and Challenges”, Energy Conference, Miami, USA. IPCC, 2005

IHRDC, Gas Processing and Fractionation. Disponível em <<http://www.ihrdc.com>> Acesso em: 15 de dez. de 2014.

INDEX MUNDI, Crude Oil (petroleum); Dated Brent Daily Price. Disponível em: <www.indexmundi.com> Acesso em: 17 de fev. 2015.

INVESTE, Petróleo e Gás Natural. Disponível em <<http://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/petroleo-e-gas-natural/>> Acesso em 22 de fev. de 2015

ISTOÉ, Pré-Sal, um bilhete premiado. Edição 2147, dez. 2010.

LIMA, P. C. R., Os Desafios, os Impactos e a Gestão da Exploração do Pré-Sal. Brasília, Consultoria Legislativa, 2008, 24 p.

LNG PLANTS, Natural Gas Units Equivalent to. Disponível em <<http://www.lngplants.com/conversiontables.html>> Acesso em: 17 de fev. de 2015

LUZ, A. D., Aplicação de Coluna de Adsorção em Leito Fixo para Remoção de Compostos BTX Multicomponentes Presentes em Efluentes Petroquímicos. 2012. Tese (Doutor em Engenharia Química), Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

Marcellos, C. F. C.; Silva, C. H. L.; Kabouk, N. B.. “Processamento de gás natural e Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) de águas ultraprofundas com CO₂”. Projeto Final de Curso, Engenharia Química, Escola de Química da UFRJ, 2011.

MARTIN P. Y., JÉRÔME P. Natural Gas Liquefaction Processes Comparison, Axens (France), Fischer B., IFP (France), 2005.

MENDIETA, L. F. F., Estudo da Absorção de H₂S e CO₂ do Gás Combustível. 2011. Trabalho de Diplomação (Título de Engenheiro Químico). Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Gás Natural. Disponível em <www.mma.gov.br> Acesso em: 9 de jan. de 2015.

NAKAO, A., Modelagem de Contactores Gás-Líquido para Separação de CO₂ de Gás Natural com Solução Aquosa de Etanolaminas. Dissertação. (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NÓBREGA, G.A.S., Determinação do Teor de Umidade do Gás Natural Usando um Dispositivo com Adsorção. 2001. (Monografia de Engenharia Química), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte.

PETROBRAS, Pré-Sal. Disponível em: <www.petrobras.com.br> Acesso em: 22 de fev. 2015.

PETROSKILL, Offshore Natural Gas Pipeline Transportation Alternatives: Capital Cost Comparisons. Disponível em: <<http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2013/04/offshore-natural-gas-pipeline-transportation-alternatives-capital-cost-comparisons/>> Acesso em 22 de fev. 2015.

PILLARELLA, M., LIU, Y.-N., PETROWSKI J., BOWER R., The C3MR Liquefaction Cycle: Versatility for a fast growing, ever changing LNG industry, LNG Product Design, Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pennsylvania, 2005.

PRICE, B. C., HOFFART, S. D., Small Scale LNG Facility Developments. AIChE Spring Meeting, 7th Topical Conference on Natural Gas Utilization, Houston, Texas. p. 22-26, abr. 2007.

REIS, L. B. dos; FADIGAS, E. A. A.; CARVALHO, C. E. Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável. São Paulo: Manole, 2. ed, 2005.

REZZADORI, K. Caracterização de Membranas de Nanofiltração e Osmose Inversa Submetidas à Permeação de n-hexano e CO₂ Denso. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

RONCEROS, N. G., Simulação do Processo de Liquefação de Gás Natural APCI C3MR, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SANT'ANNA, A. A., Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma *Offshore*, 2005. Monografia (Grau de Engenheiro Químico), Escola de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SEMAE, Tarifas Disponível em: <www.semae.pmmc.com.br>. Acesso em: 17 de fev. de 2015.

SHELL WORLD BRASIL, Rota Segura. Notícias Shell, editorial 392, p.2-32, jan./mar., 2014.

STATE OF THE ENERGY MARKET, Gas Exploration Production, Wholesaling and Trading. p. 220-251, 2007.

TAVARES, A. L. L., O Gás Natural na Matriz Energética e a Contribuição do Pré-Sal no Fornecimento deste Importante Combustível. 2014. Monografia (Ciências Econômicas), Centro Sócio Econômico, Departamento de Ciências Econômicas e Relações Internacionais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina.

TROTTA; T.A.F., Modelagem e Avaliação Técnica de Separador Supersônico para Condicionamento de Gás Natural. 2014. Tese (Mestrado em Engenharia Química), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VATANI, A., MEHRPOOYA, M., TIRANDAZI, B., A novel Process Configuration for Co-Production of NGL and LNG with Low Energy Requirement. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 63, p. 16-24, 2012.

VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; DOS SANTOS, W.G. Tecnologia da Indústria de Gás Natural. Edgard Blucher, 2008.