

2

Análise dos processos de liquefação de gás natural

2.1

Introdução

O processo de liquefação de GN consiste em resfriar o gás purificado mediante diferentes métodos e processos, com o uso de ciclos de refrigeração. Uma planta de liquefação pode conter unidades com produção em paralelo, denominadas ‘trens’. O GN é liquefeito até a temperatura de aproximadamente -160°C, reduzindo seu volume 600 vezes em relação ao volume que ocupava à temperatura ambiente e à pressão atmosférica (Pita, 2006). Chavela (2002) descreve a liquefação como sendo um conjunto de operações que envolvem mudanças físicas, e não reações químicas, pois nessas temperaturas, não há reações.

Na atualidade existem muitos processos para transformar o GN em GNL. Entretanto, o mercado atual vem sendo liderado pela tecnologia Air-Product, com 82% da capacidade instalada no mercado mundial, segundo investigação feita por Kessler (2005), o segundo processo alternativo, com 13% do mercado atual, pertence ao processo Phillips de cascata otimizada. Os principais elementos na decisão quanto ao processo de liquefação são os custos de capital, a eficiência térmica, e a capacidade de produção, entre outros.

É apresentado, na figura 6, gráfico da produção anual por processo onde se pode observar que a tecnologia APCI lidera o campo dos processos de liquefação. Por outro lado, tecnologias alternativas como PRICO e SDMR, têm apresentado uma participação crescentemente relevante nos últimos anos.

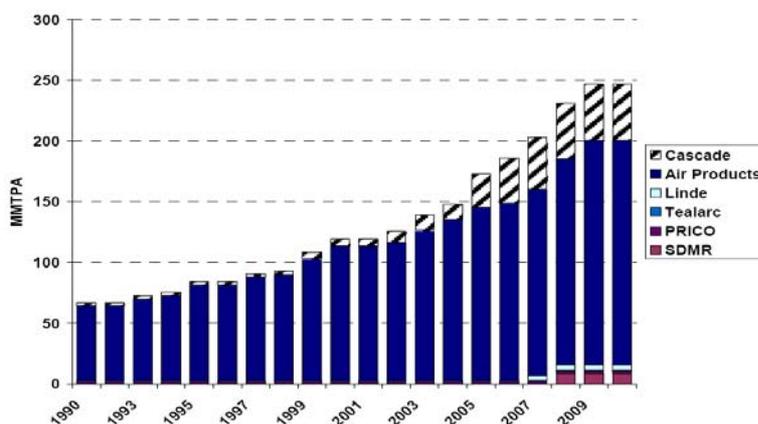


Figura 6 Produção de GNL segundo os processos de liquefação, de acordo com estudo da Simmons & Company International (Kessler, 2005)

2.2

Composição do GNL

O GNL é um líquido criogênico, puro, sem cor, sem odor, com densidade em torno de 45% da densidade da água. À pressão atmosférica, o GNL tem uma temperatura próxima a $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O GNL contém entre 85 e 95 % de metano e etano, é não corrosivo e não tóxico. É inflamável com 5 a 15 % em base volumétrica numa mistura com ar, com temperatura de auto-ignição de $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Pita, 2006).

Na tabela 2 são apresentados os diferentes valores de temperatura para os principais componentes do GN num reservatório qualquer.

Componente	Fórmula	Peso molecular (kg/kmol)	Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)
Nitrogênio	N_2	28,013	-195,5	-209,9
Metano	CH_4	16,043	-161,6	-182,5
Etano	C_2H_6	30,07	-88,6	-183,3
Propano	C_3H_8	44,097	-42,0	-187,7
n-Butano	nC_4H_{10}	58,124	- 0,5	-138,4
i-Butano	iC_4H_{10}	58,124	-11,8	-159,6
n-Pentano	nC_5H_{12}	72,151	36,06	-129,8

Tabela 2 Composição do gás natural e suas propriedades (ASHRAE, 1997).

A composição do GNL varia segundo a origem. Na tabela 3 pode-se observar a composição em massa, dependendo da origem (Pita, 2006).

ORIGEM	Metano	Etano	Propano	Butano	Nitrogênio
Alaska	99,72	0,06	0,0005	0,0005	0,2
Argélia	86,98	9,35	2,33	0,63	0,71
Baltimore EUA	93,32	4,65	0,84	0,18	1,01
New Cork EUA	98	1,4	0,4	0,1	0,1
San Diego EUA	92	6	1	-	1

Tabela 3 Composição, em %, do GNL para distinta origem (Pita, 2006).

2.3

Processo de purificação do GN antes de se converter em GNL

O GNL está composto principalmente de metano e etano. Na presente análise adotar-se-á a composição de 90% de CH₄ e 10% de C₂H₆. Os principais processos pelos quais o GN é submetido antes de passar pelo sistema de liquefação são (Arias, 2006):

1. Eliminação de gases ácidos (CO₂, H₂S) antes e depois do processo de pré-resfriamento.
2. Desidratação, para remover água do gás e evitar que se congele no processo de liquefação.
3. Remoção de mercúrio, já que ocasiona corrosão no alumínio, material do qual são feitos os trocadores de calor.

Na figura 7 mostra-se o ciclo completo de liquefação do GN, desde o reservatório, passando pelos purificadores de gás, onde são retirados os componentes ácidos e extraídos os condensados. Segue-se pela remoção de conteúdo água, nos desidratadores, transformando o GN úmido em GN seco.

Tem-se, à esquerda, a remoção de C₃H₈ e C₂H₆, para a produção de GLP, e, finalmente, a liquefação.

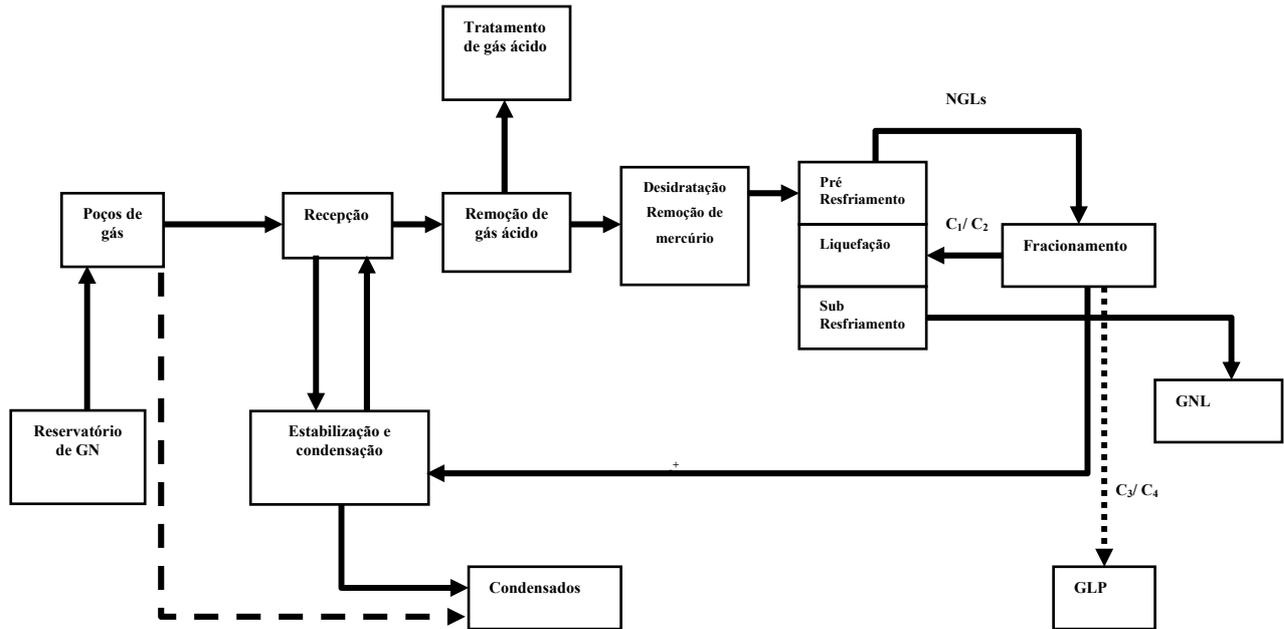


Figura 7 Diagrama de uma planta para a produção de GNL (Shukri et al, 2006).

2.4

Equipamentos de uma planta de GNL

A planta contém as seguintes unidades de processos segundo Pita (2006):

- Unidade de recepção, compressão de GN e separação de condensados.
- Eliminação de gases ácidos (CO_2 e H_2S).
- Desidratação do GN com filtros absorventes de malha molecular.
- Eliminação de mercúrio em torres de adsorção com carvão ativado.

Mostra-se, na figura 8, a ordem da localização dos equipamentos que compõem a planta de GNL de Melchorita. Em primeiro plano têm-se as unidades de remoção dos ácidos, seguidas pelo desidratador e pelos absorvedores de umidade. Adiante, têm-se as unidades de refrigeração e liquefação, seguidas dos tanques de armazenamento. Ao final, encontram-se as instalações marítimas, onde os navios metaneiros são abastecidos com o GNL.



Figura 8 Localização das principais unidades de uma planta de GNL (Del Solar, 2004)

2.5

Considerações Técnicas

Em um projeto de liquefação de GNL, o cliente, ou proprietário, da planta contribui com quatro dados: a composição do gás à entrada, a capacidade nominal da planta, os requisitos de qualidade dos produtos e a zona da localização (Pita, 2006).

O projeto de planta tem, então, que contemplar, a partir destes dados, os seguintes conceitos básicos:

- a) Tamanho e número de trens de liquefação;
- b) Métodos de eliminação de gases ácidos e água;
- c) Processo de resfriamento e liquefação (inclui trocadores de calor criogênicos);
- d) Tipo e tamanho de turbinas para os compressores;
- e) Meio de resfriamento exterior (ar ou água);
- f) Tamanho e número dos tanques de armazenamento.

2.6

Cadeia integrada de GNL

Pita (2006), ao proceder a uma análise para a instalação de uma planta de liquefação, alega que a cadeia do processo de GNL se compõe de três etapas, a saber:

A liquefação do gás é a primeira etapa, com um rendimento médio no processo de liquefação de 90%. Isto quer dizer que 10% do GN que ingressa à planta de liquefação é perdido, ou utilizado, como fonte de energia para o processo de liquefação.

O transporte em navios metaneiros é o segundo na cadeia integrada do GNL. Atualmente há dois tipos de barcos que se utilizam para transportá-lo, os “de membrana” e os “de esferas”. Na atualidade há navios com capacidades que rondam os 150.000 m³ de GNL, mas é provável que se chegue até uma capacidade máxima de 250.000 m³. Considera-se este como o limite do tecnicamente possível, já que navios de maior tamanho seriam praticamente inavegáveis. O transporte do GNL tem um rendimento de 95%, já que 5% do GNL passam do estado líquido ao estado gasoso (“boil off”), devido ao movimento do navio e a mudanças de temperaturas nas longas distâncias que percorre em seu transporte (Pita, 2006)

A regasificação, e introdução à rede de transporte de GN do país comprador, é a terceira e última etapa. Nesta parte da cadeia o volume do GN aumenta 600 vezes ao passar de estado líquido para o gasoso. Ademais, se comprime o gás à pressão com que ingressará na rede de transporte pelos gasodutos. A regasificação apresenta o rendimento mais alto dentro da corrente integrada do GNL, com 98%. Isto quer dizer que 2% é utilizado nos equipamentos para levar o GNL ao estado gasoso.

2.7

Sistemas de criogenização

A engenharia de criogenia foi definida como a referente à utilização e desenvolvimento de técnicas, processos e fenômenos relacionados a temperaturas muito abaixo da temperatura ambiente. O ponto na escala de temperatura na qual a refrigeração convencional termina e inicia a criogenia é arbitrário. Nos anos 50, engenheiros cientistas do National Bureau of Standards, atual NIST, em Boulder, EUA, sugeriram que o campo da criogenia estivesse definido abaixo da temperatura de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (123 K) (Scott, 1959). Este ponto foi escolhido porque os refrigerantes utilizados em sistemas condicionadores de ar e sistemas domésticos apresentam ponto de ebulição a temperaturas superiores a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto que os gases utilizados para aplicações criogênicas, como o oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e hélio, têm seu ponto de ebulição em temperaturas inferiores a este valor.

2.8

Tipos de plantas de GNL

Bengt e Fredheim (2006) definem os tipos de plantas de liquefação segundo a capacidade de produção (MTPA), conforme a seguir.

2.8.1

Plantas de grande capacidade (“base load ”)

As plantas de grande porte basicamente são dispostas para desenvolver especificamente um campo de GN, isto é, que são responsáveis por produzir GNL a partir das reservas disponíveis do poço.

Uma planta “base load” tem, tipicamente, uma capacidade de produção acima de 2 MTPA de GNL. A maior parte da produção mundial de GNL vem

deste tipo de plantas. As plantas com produção maiores de 2 MTPA utilizam trocadores de calor de placas aletadas (PFHE) ou de espirais enroladas (SWHE). A Tabela 4, elaborada a partir dos dados apresentados pela Statoil (2003), mostram um panorama de instalações de grande porte onde o processo APCI C3MR apresenta marcada participação, com 87,8% do mercado total de produção.

Propriedade	Processo Tecnológico	Número total de trens	Produção total (MTPA)	Mercado de produção %	Data de início de operação	Trem mais longe (MTPA)
APCI	C3/MR	52	104,5	87,8	1972-presente	3,3
APCI	SMR	4	2,6	2,2	1970	0,65
Technip-L'Air Liquid	Teal (dubro pressão SMR)	3	2,85	2,4	1972	0,95
Technip-L'Air Liquid	Cascata Clássica	3	1,2	1	1964	0,4
Pritchard	Prico (SMR)	3	3,6	3	1981	1,2
Phillips	Cascata	2	4,3	3,6	1969-1999	3
Total		67	119,05	100		

Tabela 4 Tecnologia existente de Plantas Base Load (MølInvik, 2003).

Continuamente, o avanço da tecnologia fornece novas alternativas para os processos de liquefação. A tabela 5 mostra, por exemplo, dois processos recentes, compostos por três ciclos de compressão de vapor: o AP-X da APCI, que utiliza um ciclo de nitrogênio em adição ao processo APCI C3MR, conseguindo aumentar a produção de GNL, de 4,7 para aproximadamente 8 MTPA.

Igualmente o processo Axens Liquefin, compostos por 2 ciclos de compressão de vapor, com uma produção de 6 MTPA.

Tipo de Processo /Nome	Propriedade	Descrição	Característica Principais
Mistura de três refrigerantes em cascata / Liquefin	IFP / AXENS	Dois ciclos com refrigerantes mistos a vários níveis de pressão	Uso de PFHE, alta eficácia, desenho modular e compacto.
Tres refrigerantes en cascata / AP-X Híbrido	Air Products and Chemical Inc.	Processo C3-MR com um ciclo adicional de nitrogênio	Alta eficiência, alta capacidade por trem.

Tabela 5 Novos processos de liquefação de GN (Pita, 2006)

2.8.2

Plantas de nivelamento de demanda (peak - shaving)

As plantas de nivelamento (“Peak Shaving”) são plantas de pequena capacidade, conectadas à rede de gás e que entram em funcionamento quando é baixa a demanda de GN. O GN é liquefeito, armazenado e regasificado durante os períodos de demanda alta (períodos de pico, deu o nome “peak-shaving”).

Estas plantas têm uma capacidade relativamente pequena de liquefação, de 200 toneladas por dia (TPD), e grande capacidade da armazenagem e de vaporização, 6000 TPD (Cornitius, 2006).

2.8.3

Plantas de pequena escala

As plantas em escala reduzida são plantas que estão conectadas à rede de gás para a produção de GNL numa escala menor. O GNL é distribuído localmente por transportadores de GNL, num raio de ação de cerca de 300 quilômetros, pela facilidade de produção, a vários clientes com necessidades pequenas de energia ou de combustível. Este tipo de plantas do GNL tem tipicamente uma capacidade de produção entre 0,1 e 1 MTPA. Um exemplo destas plantas se encontra na Noruega, onde três plantas dentro desta categoria estão em funcionamento.

2.9

Descrição geral dos ciclos

São apresentados a seguir os sete processos mais utilizados na atualidade, dentre diversos outros existentes. Estes variam segundo a capacidade dos trens e as disposições dos trocadores de calor, as quais alteram os ciclos termodinâmicos dos diferentes processos.

Um dos aspectos relevantes dos processos é o custo de investimento que uma planta requer. Um fator importante na hora da construção, o custo de investimento por GNL produzido das plantas de liquefação é diretamente proporcional à produção de GNL. Quanto menor for a produção maior será o custo de investimento, como mostra a figura 9 os processos de grande capacidade têm menor custo por MTPA.

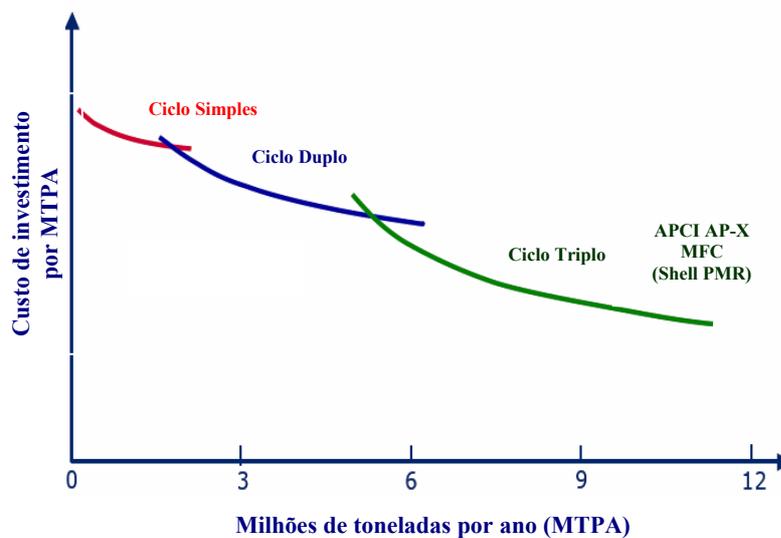


Figura 9 Custo de investimento de uma planta de liquefação de GN por MTPA (STATOIL, 2004)

No presente trabalho são descritos os seguintes processos:

1. Processo de Cascata Clássica (CCP)
2. Processo de Cascata Otimizada da Phillips

3. Processo APCI – C3MR⁵
4. Processo APX (C3 - MR + Nitrogênio)
5. Processo em Cascata com Mistura de Refrigerante
6. Processo Axens Liquefin
7. Processo PRICO

2.9.1

Processo de Cascata Clássica (CCP)

É um processo que transforma o GN mediante um sistema de refrigeração em cascata com três diferentes refrigerantes puros, como é mostrado na figura 10.

Na primeira etapa, o ciclo de compressão de vapor com o compressor de C1 usa propano como fluido refrigerante, em três diferentes níveis de pressão. Em seguida, o ciclo do compressor de C2 utiliza o etileno como refrigerante, e liquefaz o GN operando em três diferentes níveis de pressão. Este utiliza o circuito de propano como condensador.

O ciclo do compressor de C3 utiliza metano como fluido refrigerante, operando em três níveis de pressão. Este circuito subresfria o GNL até uma temperatura de -161 °C e rejeita calor, por meio do condensador, aos evaporadores do circuito de etileno.

⁵ C3MR Sistema de liquefação que tem como refrigerante o propano (C3) e uma mistura de refrigerantes (MR).

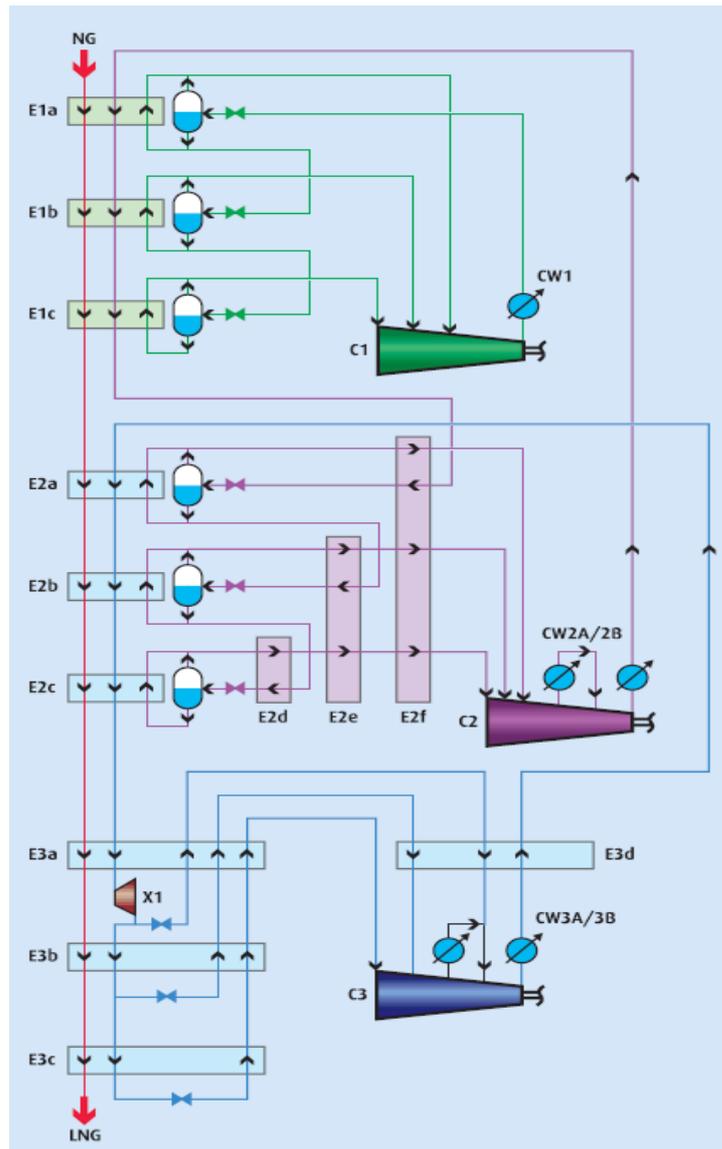


Figura 10 Processo de Cascata Clássica (Förg, 2003)

2.9.2

Processo de Cascata Otimizada de Phillips

O processo de cascata otimizada de Phillips utiliza circuitos com três refrigerantes puros: propano, etileno e metano, este último em circuito flash. Os circuitos estão conectados em cascata, cada um com dois ou três níveis de pressão distintos. Este processo se diferencia do anterior, visto que, aqui, o circuito de metano utiliza os dois evaporadores (do circuito propano e etileno) como

condensadores, os quais ajudam a resfriar progressivamente o refrigerante do terceiro circuito, como mostra a figura 11. O processo utiliza trocadores de calor de alumínio de placa e aleta (PFHE) e tem uma capacidade de produção de 3,3 MTPA.

Na figura 11 mostra-se o processo a que o GN é submetido, antes de entrar no sistema de refrigeração. Nele são retirados os gases ácidos, água, mercúrio, já que estas substâncias podem solidificar-se e danificar ou bloquear os equipamentos.

O processo, segundo Heath (2005), consiste em baixar a temperatura dos componentes do GN em forma sequencial. Para isto os refrigerantes trabalham com diferentes níveis de temperatura: o C3 com -33°C , o C2 com -90°C , e o C1 com -150°C . O sub-resfriamento em estado líquido do GN com -150°C possibilita reduzir a temperatura mais baixa para -161°C .

A variação de temperatura em cada etapa do processo é mostrada na figura 12, onde a curva de temperatura do GN reduz-se até atingir a temperatura de ebulição do metano, na última etapa do processo, segundo Andress (1996).

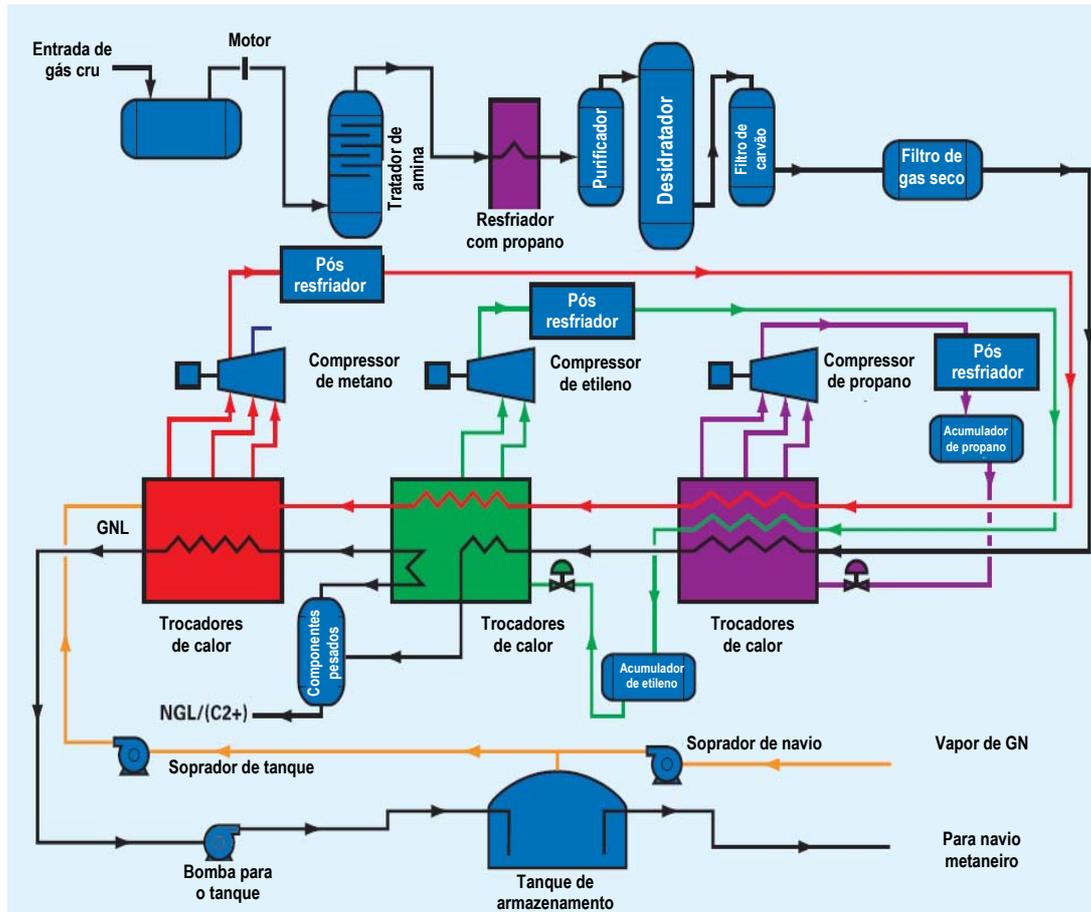


Figura 11 Processo Phillips de Cascata Otimizada (Andress, 1996)

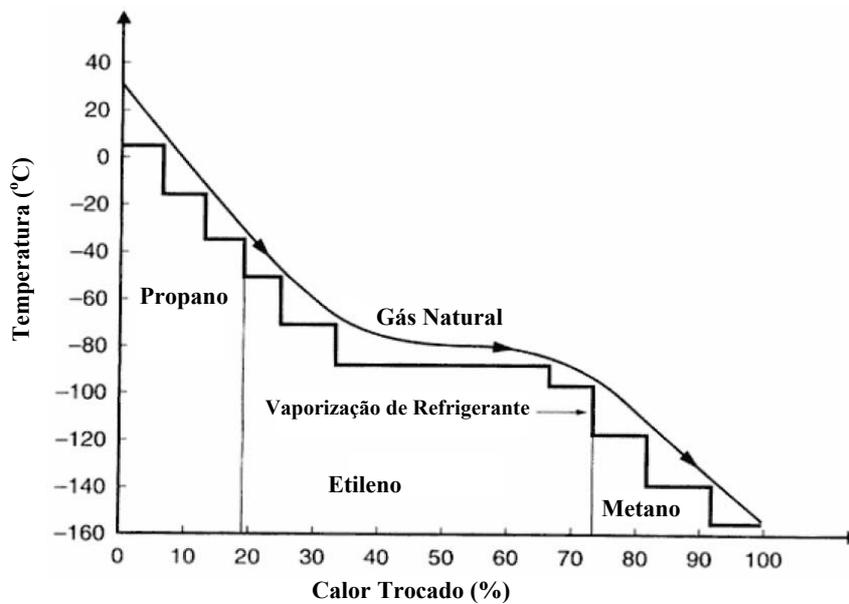


Figura 12 Variação da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) do GN versus % de calor trocado no processo de cascata otimizada (Andress, 1996)

2.9.3

Processo APCI – C3MR

O processo APCI C3MR é dividido em duas etapas: uma de pré-resfriamento, mediante o uso do propano como refrigerante, e a outra, de liquefação, mediante a utilização de um ciclo de compressão de vapor com uma mistura de refrigerantes.

Foi desenvolvido pela Air Products & Chemicals Inc. (APCI) e começou a dominar a indústria de GNL a partir do final da década 70. O referido processo apresenta uma capacidade de produção de até 4.7 MTPA, segundo Kessler (2002).

Segundo a descrição de Mokhatab et al (2006), o processo C3MR utiliza como refrigerante uma misturas de substâncias. Esta mistura apresenta um baixo peso molecular e se compõe de nitrogênio, metano, etano e propano em diferentes proporções mássicas.

A etapa de pré-resfriamento se inicia com o circuito de propano puro. Na evaporação, o circuito de refrigerante é dividido em duas correntes: uma para o grupo de evaporadores que resfriam o GN e outra para o grupo de evaporadores que resfriam a MR. O circuito de propano, como mostra a figura 13, serve para resfriar o GN e a MR até uma temperatura aproximada de -35°C , segundo Pillarella et al (2005).

O ciclo da MR é composto por compressão em múltiplos estágios do refrigerante (MR) composto de nitrogênio, metano, etano e propano. À saída de cada compressor a MR passa por pós-resfriadores que servem para reduzir a temperatura de entrada do compressor seguinte e aos evaporadores do circuito propano, seguido a MR entra ao separador de líquido e a mistura de refrigerante (MR) é dividida em duas correntes (líquido e vapor) que reduzem a temperatura do GN progressivamente para -100°C e -162°C (Pillarella et al, 2005).

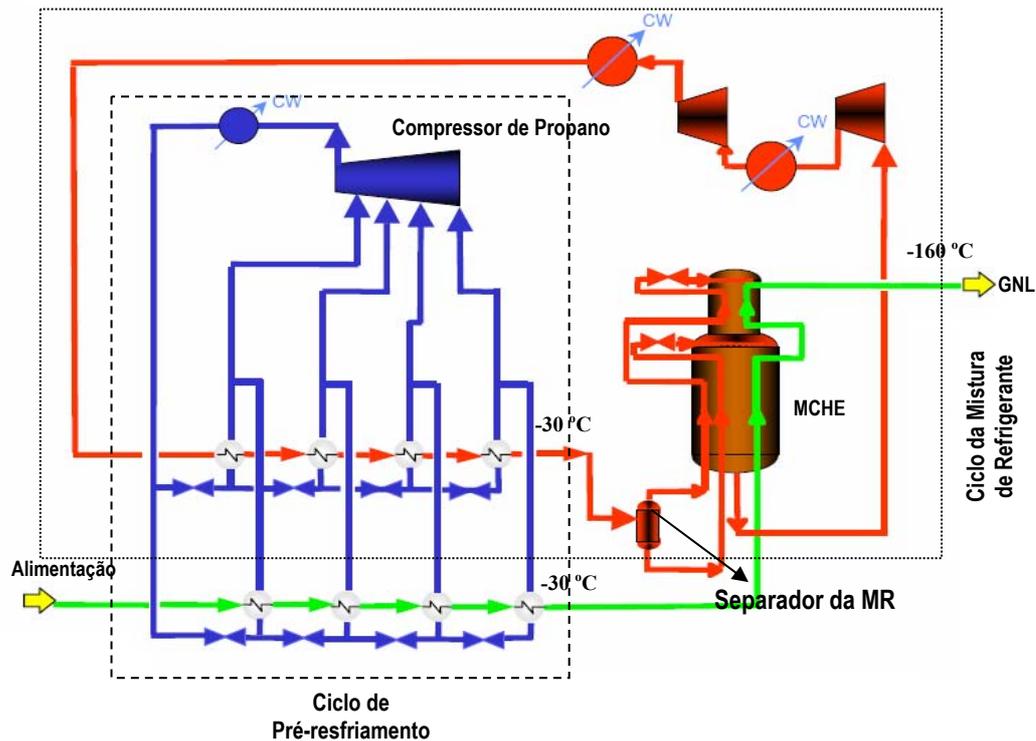


Figura 13 Esquema simplificado – Planta APCI C3-MR (Martin et al, 2005)

Um esquema mais detalhado e os aproveitamentos de uma planta de GNL são mostrados na figura 14, como o pré-tratamento do GN, antes de entrar no circuito propano, e a remoção dos condensados do GN, deixando-o sem impurezas que danificam o MCHE⁶ que é o último equipamento por onde passa o GN. Devido ao fato de este processo ser tema do presente estudo, será analisado em detalhe no capítulo seguinte.

⁶ MCHE significa Main Cryogenic Heat Exchanger, isto é Trocador de Calor Criogênico Principal. É o equipamento onde o GN tem sua temperatura reduzida desde -35°C até, aproximadamente, -160°C.

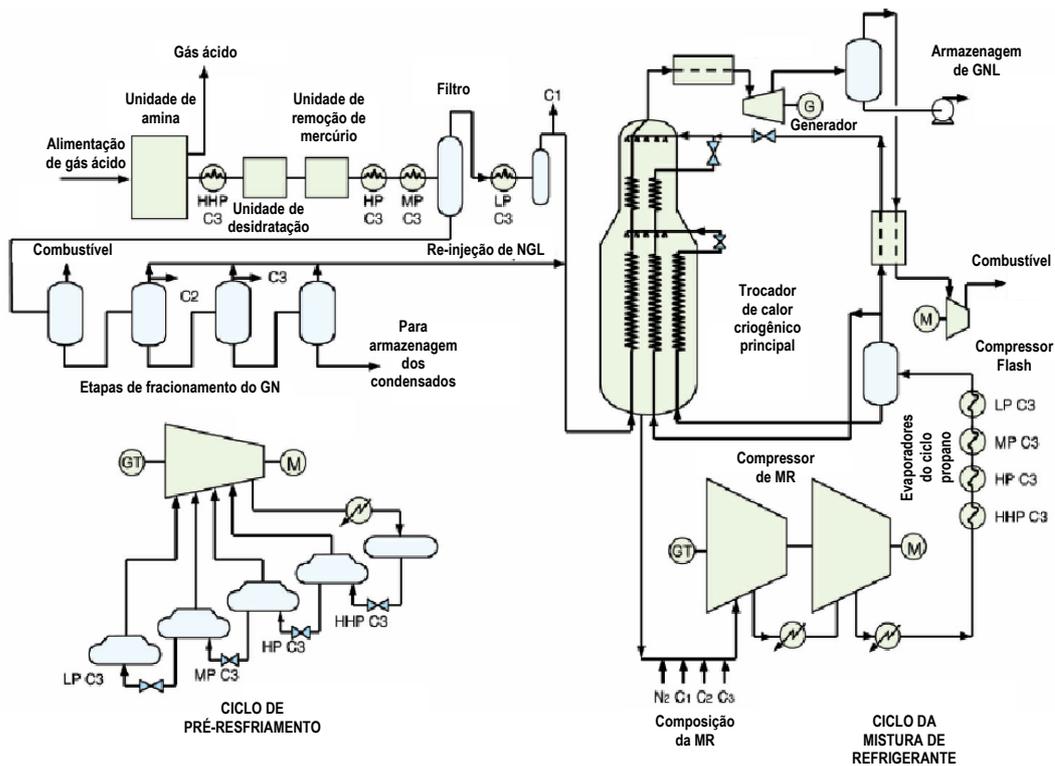


Figura 14 Processo APCI C3MR com pré-resfriamento por ciclo de propano e circuito de MR (N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) (Shukri et al, 2004).

A figura 15 mostra a variação da temperatura do GN em cada etapa do processo APCI C3MR. Observa-se que a curva de temperatura do GN se mantém muito próxima da temperatura do refrigerante, Shukri et al (2004).

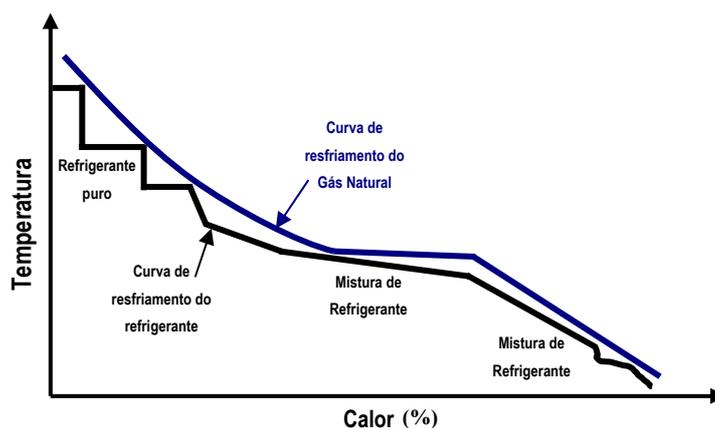


Figura 15 Variação da temperatura de GN e refrigerantes ($^{\circ}C$) com a porcentagem de troca de calor (%) (Shukri et al, 2004)

2.9.4

Processo APX (C3MR + Nitrogênio)

O processo AP-X é um processo que se iniciou a partir do APCI C3MR. Consta de um pré-resfriamento mediante o circuito de propano. A liquefação se dá no MCHE onde é reduzida a temperatura do GN até aproximadamente -120°C . O subresfriamento é feito no circuito de nitrogênio, reduzindo a -162°C a temperatura do GN, Pillarella et al (2005).

O AP-X é uma evolução do processo APCI C3MR e, segundo Martin et al (2005), procura diminuir a quantidade de refrigerante propano e da MR (N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8) mediante a introdução de um circuito de nitrogênio, incrementando, assim, a capacidade do processo C3MR, para valores entre 7 e 8 MTPA.

A figura 16 mostra o circuito dos refrigerantes e a trajetória do GN nos diferentes trocadores de calor. Como já mencionado, o processo AP-X conta com um circuito de propano que pré-resfria ao GN até uma temperatura aproximada de -30°C , em um conjunto de quatro evaporadores que trabalham a 4 diferentes níveis de pressão. Este conjunto serve como condensador para o circuito mais frio da MR, a qual também reduz a temperatura do GN até -30°C , também em quatro níveis de pressão. O circuito da MR é responsável pela redução da temperatura do GN para aproximadamente -120°C , em um trocador de calor criogênico principal. Em seguida, o GN passa através do trocador de calor do circuito de refrigeração com nitrogênio como fluido de trabalho no qual baixa sua temperatura para -160°C , e transformando-se então em GNL (Roberts et al, 2004).

Uma instalação modelo deste processo é a planta instalada em Qatar (Qatar II e Qatar III), com uma produção de 7,8 MTPA.

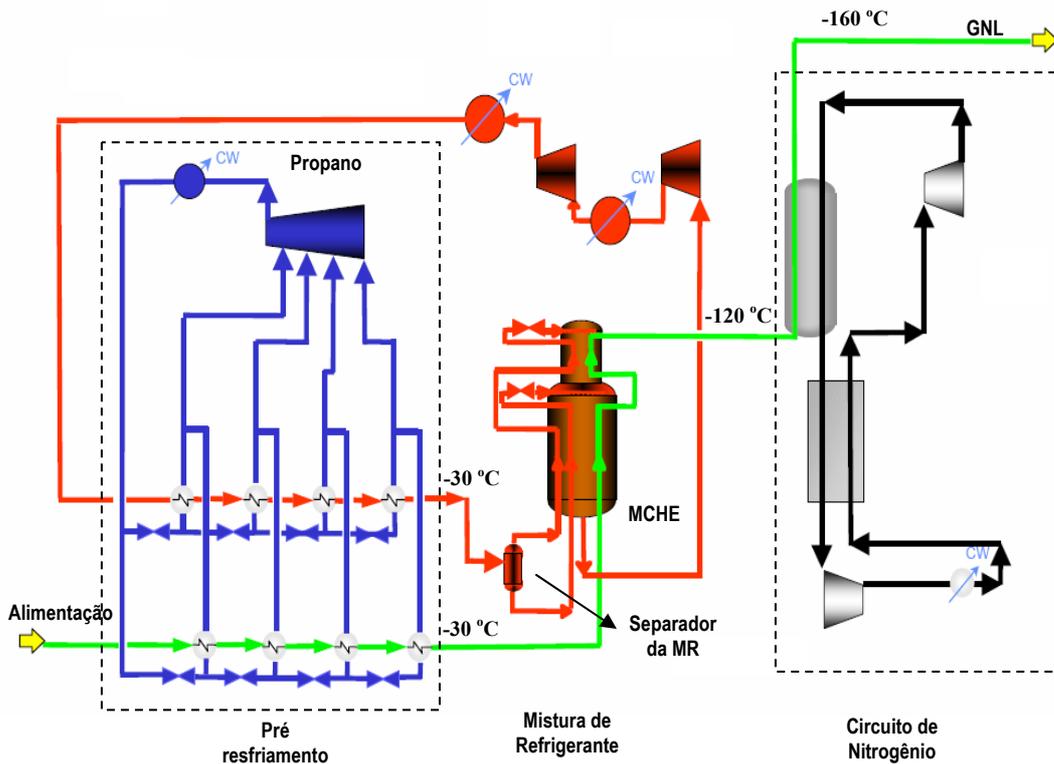


Figura 16 Esquema do processo simplificado AP-X (Martin et al, 2005).

2.9.5

Processo em Cascata com Mistura de Refrigerante (MFCP)

Este processo surge da aliança das tecnologias de GNL entre Statoil (Noruega) e Linde (Alemanha). Esta aliança foi estabelecida para desenvolver as plantas do GNL para o Mar do Norte. Além de outros procedimentos e conceitos inovadores, este processo propiciou a um novo grupo de plantas de grande porte de GNL, segundo Mokhatab et al (2006).

Neste processo são utilizadas três misturas de refrigerantes, que garantem o resfriamento e liquefação do GN. A planta de Snohvit é um exemplo desta tecnologia, com uma produção de 4 MTPA (Shukri et al, 2004).

O processo de MFCP, segundo Förg (2003), mostrado na figura 17, consiste de 3 ciclos. O primeiro, de pré-resfriamento, opera com uma mistura de etano e propano como refrigerante. Como evaporadores são utilizados trocadores de calor

de placa aletada (PFHE), E1A e E1B, em dois diferentes níveis de pressão, onde baixam a temperatura do GN até $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

No segundo ciclo ocorre a liquefação, que é realizada nos trocadores de calor de espiral (SWHE). O ciclo opera com uma mistura de refrigerante de nitrogênio, metano, etano e propano, O circuito utiliza os evaporadores do circuito de pré-resfriamento E1A, E1B como condensadores, em um processo semelhante ao processo APCI C3MR. Em seguida o GN passa pelo trocador de espiral E2 do mesmo circuito para baixar sua temperatura antes de passar pela válvula de expansão e reduzir sua temperatura ainda mais.

O terceiro circuito do processo MFCP, de sub-resfriamento, também utiliza uma mistura de refrigerante como fluido de trabalho. Os evaporadores anteriores atuam como condensadores no trocador de calor SWHE E3. Nesta temperatura do GN é reduzida até $-163\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O processo MFCP tem muita semelhança com o processo APCI C3MR, já que também utiliza uma etapa de pré-resfriamento e uma mistura de refrigerante na etapa de liquefação e sub resfriamento. Porém, a temperatura do GN na etapa de pré-resfriamento é de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto é devido à composição da mistura do refrigerante nessa etapa. O etano faz com que a troca de calor seja maior nos PFHE⁷.

⁷ PFHE siglas do Plate Fin Heat Exchanger, trocador de calor de placa aletada, fabricado de alumínio

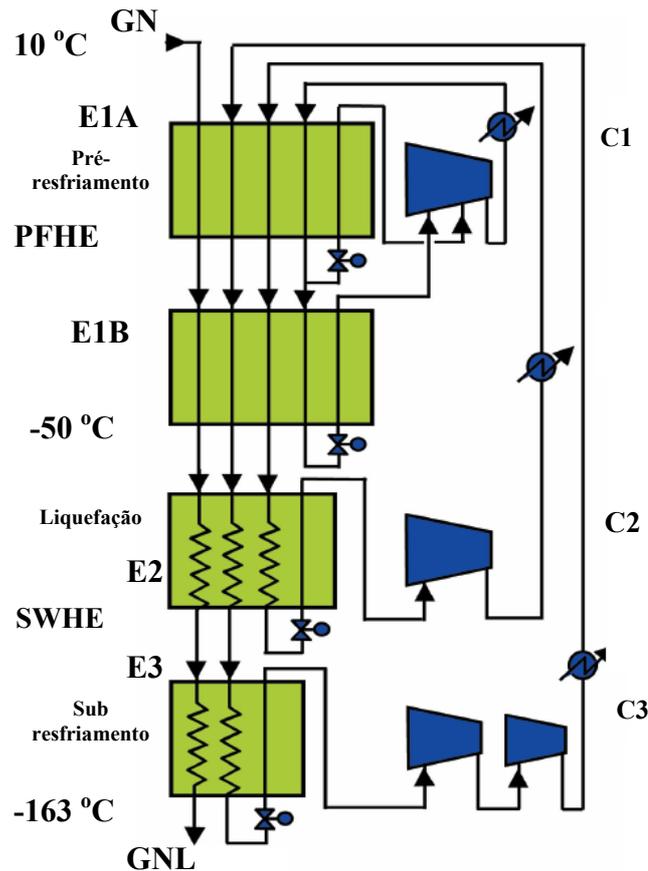


Figura 17 Esquema do Processo em Cascata com Fluido Misturado, MFCP (Shukri et al, 2004)

2.9.6

Processo Axens Liquefin

A IFP e Axens desenvolveram o processo de Liquefin, que busca produzir o GNL de forma mais barata do que com qualquer outro processo.

Shukri et al (2004), descrevem ao processo Axens Liquefin como um processo de duas etapas: uma de pré-resfriamento e outra de liquefação. É um processo que tem uma produção de 6 MTPA e é considerado como uma planta de grande capacidade.

O processo de Liquefin funciona segundo o esquema básico do diagrama de fluxo apresentado na figura 18. A primeira etapa, o ciclo de pré-refriamento, trabalha com uma mistura de refrigerante composta de propano e butano (Boutelant, 2008), em três níveis de pressão.

As correntes do refrigerante entram no mesmo evaporador para resfriar-se antes de entrar na válvula de expansão e, com a temperatura mais baixa, trocar calor com o GN no PFHE. No meio do processo de pré-refriamento o GN sai do PFHE para o aproveitamento dos condensados que ele produz. Isto ocorre a uma temperatura de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, aproximadamente. Tem esta etapa finalizada baixando-se sua temperatura até aproximadamente $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Shukri et al, 2004).

A segunda etapa do processo consiste, segundo Knott (2001), em liquefazer e subresfriar o GN até uma temperatura de $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$, mediante uma mistura de refrigerante composta de nitrogênio, metano, etano e propano em um trocador de calor PFHE.

O circuito da segunda etapa, segundo Knott (2001), inicia com a compressão da mistura de refrigerante, mediante 2 compressores que aproveitam os evaporadores do primeiro circuito como condensadores. Passa através de uma válvula de expansão para baixar sua pressão e temperatura antes de entrar no trocador de calor PFHE, onde, a uma temperatura de $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$, troca calor com o GN e produz o GNL.

Shukri et al (2004) descrevem que, na segunda etapa deste processo, a mistura criogênica de refrigerantes pode ser condensada totalmente, na saída do condensador (evaporador para a primeira etapa), e que não há separação de fase do refrigerante. Alega que, com este arranjo, a quantidade de refrigerante criogênico (carga de refrigerante) reduz-se substancialmente, já que o GN é resfriado até aproximadamente $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, o qual implica uma MR com menor peso molecular na segunda etapa do processo que trocará calor com o GN. (Knott, 2001). Na figura 19 é mostrado o comportamento da temperatura do GN e das MRs nos trocadores de calor.

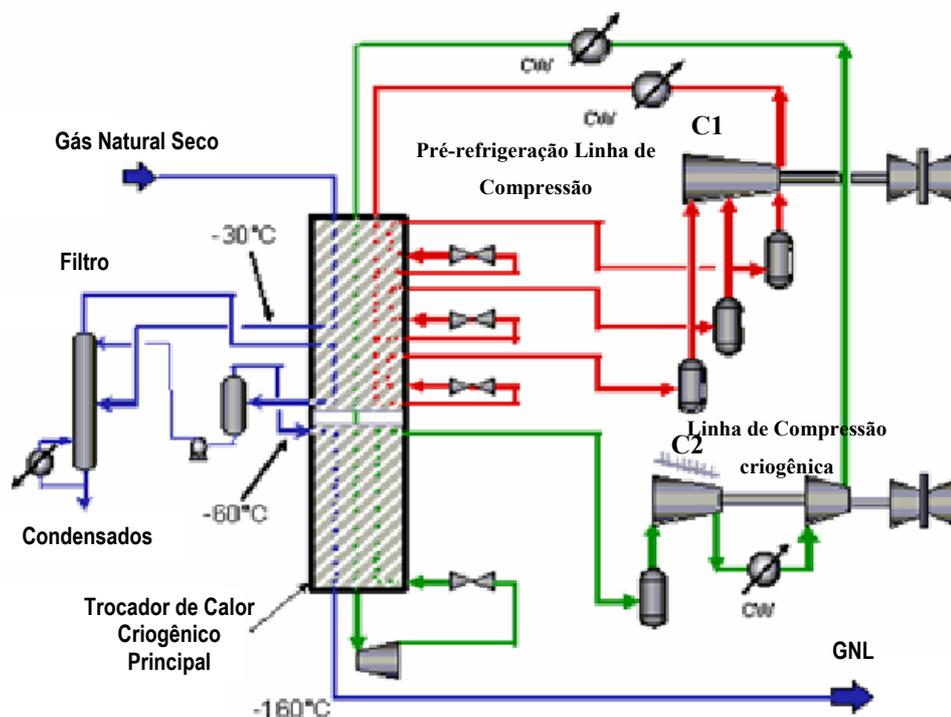


Figura 18 Esquema do Processo Axens Liquefin (Axens IFP Group Technologies, 2004)

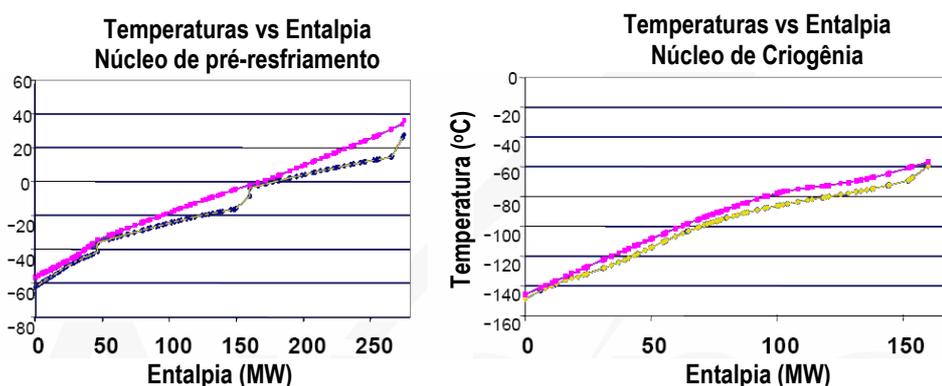


Figura 19 Curva do comportamento da temperatura do GN no processo de Liquefação (Martin, 2008)

2.9.7

Processo PRICO

O processo Prico foi desenvolvido pela empresa Black & Veatch, com uma planta na Argélia, típica “Peak Shaving”, com uma produção de 1,3 MTPA.

O esquema simplificado do processo PRICO é mostrado na figura 20. Utiliza um circuito de refrigeração por compressão de vapor usando uma mistura simples de refrigerante para liquefazer o GN. A mistura é composta de nitrogênio,

metano, etano, propano, e iso-pentano. O ciclo opera em vários níveis de pressão e com um trem de um só ciclo de refrigeração. A troca de calor do processo PRICO transcorre em um trocador de Calor de Placa-Aleta (PFHE).

Uma descrição do Processo PRICO foi apresentada por Swenson (1977), onde alega que a mistura de refrigerante é comprimida e condensada parcialmente antes de entrar no “ambiente” que contém os trocadores de calor de placas aletadas, mais conhecido como “caixa fria”.

A caixa fria contém um número de trocadores de calor de placas aletadas (PFHE) que permitem que múltiplas correntes sejam aquecidas e resfriadas para os diferenciais de temperaturas desejados. A mistura de refrigerante (MR) reduz sua pressão mediante uma válvula de expansão, que causa uma redução considerável da temperatura. Esta mistura saturada de vapor e líquido a baixa temperatura é usado para condensar a corrente de MR, assim como para resfriar a corrente de alimentação do GN. O vapor de MR é vaporizado a baixa pressão e enviado ao compressor.

A corrente da alimentação do GN entra na caixa fria e é inicialmente resfriada ao redor de -35°C . O GN é então enviado a um separador que remove componentes mais pesados, tais como etano, propano, e outros, que são enviados à planta de fracionamento. A expansão da MR resfria, então, os componentes leves, como metano, para sua temperatura de liquefação (Mokhatab, 2006).

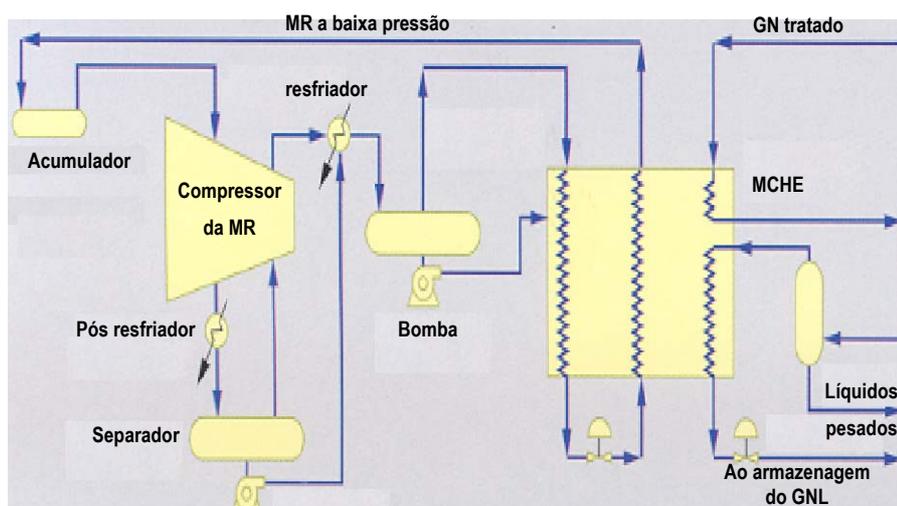


Figura 20 Processo PRICO da Black & Veatch (Mokhatab, 2006)

2.10

Trocador de calor criogênico principal

A presente seção tem como objetivo mostrar a importância do MCHE em todo processo de liquefação, já que é o coração dos processos de GNL, onde o GN reduz sua temperatura de -30 ou -50 °C para -162 °C. Cada MCHE consiste de vários feixes de tubos de alumínio ou aço inox.

São dois os tipos de MCHE descritos neste trabalho:

- 1) Trocador de calor de espiral envolvido (Spiral Wound Heat Exchanger)
- 2) Trocador de calor de placas aletadas (Plate Fin Heat Exchanger)

2.10.1

Trocador de calor de espiral enrolada (SWHE)

É um trocador de calor tubular, enrolado ao redor de uma tuberia ao centro. As tuberias longas e de pequeno diâmetro se enrolam em direções alternadas que permitem uma aproximação entre as temperaturas dos fluidos que trocam calor, como é mostrado na figura 21, Bredesen (2000). As melhorias na tecnologia de soldagem de alumínio, ao final da década de 50, tornaram possível a substituição do cobre, de custo elevado, pelo alumínio, que resultou mais barato e leve. Até a presente data, mais de mil SWHE foram fabricados para diversos serviços e em diversos materiais, tais como aço inoxidável, ligas especiais, cobre e alumínio, com superfícies de até 20.000 m², com 5 metros em diâmetro, e 55 metros de altura e um peso de até 500 toneladas. Um exemplo de SWHE é mostrado na figura 22. (Förg et al, 2002).

Devido à flexibilidade do conjunto de tubos, os trocadores de calor podem suportar gradientes de temperatura que excedem os limites de outros tipos de trocadores de calor, como os de placa aletada. Isto permite uma maior transferência de calor com uma pequena diferença de temperatura (Hasan, 2006).

A carcaça é usualmente fabricada de ligas de alumínio 5083 (Förg et al, 2002)

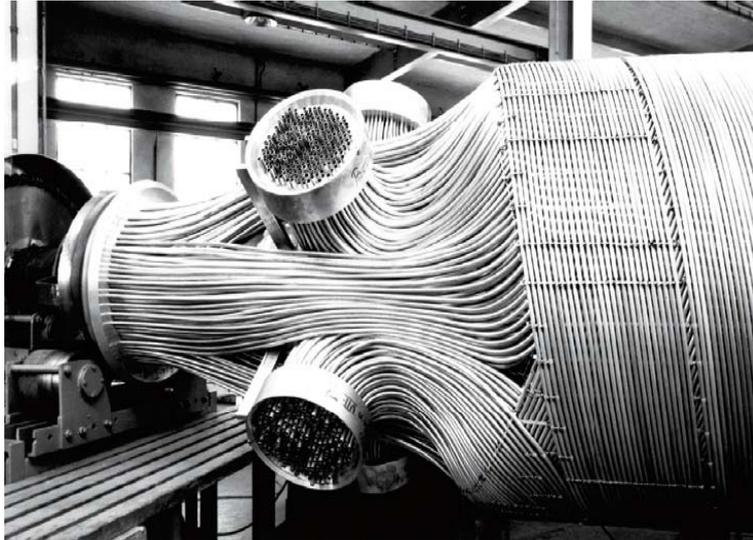


Figura 21 Parte interna do Trocador de Calor de Espiral Enrolada (Linde, 2005)



Figura 22 (SWHE) Trocador de Calor de Espiral Enrolada (Kessler, 2007)

2.10.2

Trocador de placa aletada (PFHE)

Os trocadores de calor de placa aletada (PFHE) são compostos por um grupo alternado de placas planas corrugadas. A configuração ondulada da placa aletada promove a turbulência e, por conseguinte, a melhora na troca de calor.

Usualmente o trocador de calor PFHE para aplicações criogênicas é fabricado a partir de uma ligas de alumínio 3003 e 5083.

O Trocador de Calor de Placa Aletada é uma pilha alternadas de placas planas e corrugadas. Cada fluxo de processo ocupa um número determinado de canais dentro da pilha, como mostra a figura 23. O PFHE pode trabalhar com até 10 diferentes fluidos, os quais podem trocar calor entre si em um só trocador de calor.

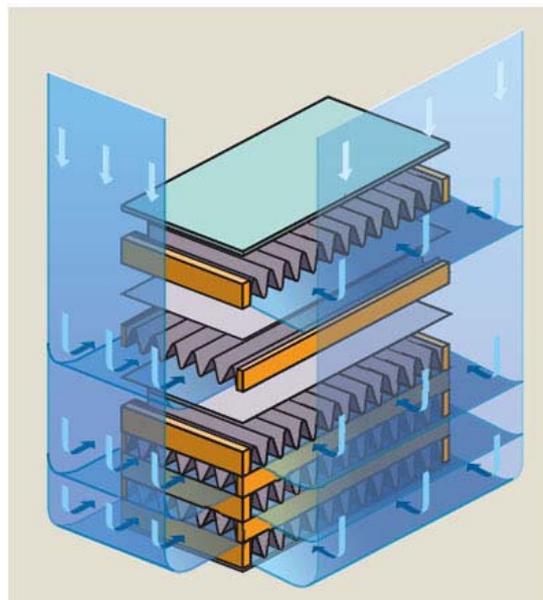


Figura 23 Detalhe interno de um trocador de calor de placa aletada (PFHE) (Rivera et al, 2008)

Dentro das características principais dos PFHEs, pode-se mencionar que são amplamente usados nos processos de criogenia, devido a seus baixos custos, tamanho, peso, ainda que apresentem uma capacidade térmica alta e alta efetividade, em comparação com outros MCHE. Isto é devido aos escoamentos contracorrentes, o que faz que os perfis de temperatura estejam mais próximos uns dos outros (GN e MR) (Rivera, 2008).

As figuras 24 e 25 mostram vistas deste tipo de trocador de calor.



Figura 24 (PFHE) Vista geral do trocador de Calor de Placa Aletada (PFHE) (Martin, 2004)



Figura 25 Vista do Trocador de Calor de Placa Aletada (PFHE) (Martin, 2004)

2.10.3

Diferenças entre os trocadores PFHE e SWHE

Linde (2005) apresenta, na tabela 6, as principais diferenças entre os trocadores de calor mais importantes nos processos de liquefação de GN, o PFHE e o SWHE.

	PFHE (Trocador de Calor de Placa Aletada)	SWHE (Trocador de Calor de Espiral Enrolada)
Características gerais	Extremamente compacto. Até 10 fluidos. Alta eficiência.	Extremamente Robusto. Compacto.
Exigências quanto aos fluidos	Muito Limpo Não Corrosivo	Não disponíveis
Densidade de superfície de troca calor	300 – 1000 m ² /m ³	50 – 150 m ² /m ³
Materiais empregados	Al	Al, SS,CS, Titânio, outros.
Temperaturas de projeto	-269 °C ate +65 °C	qualquer temperatura
Aplicações	Operação uniforme Pequena área de instalação	Altos Gradientes de Temperatura. Baixas diferenças de Temperaturas.
Preços comparativos	~25 - 35 % (sem a carcaça nem distribuidores)	100%

Tabela 6 Comparações entre os trocadores de calor PFHE e SWHE (Linde, 2005).

2.11

Justificativa para o estudo do processo APCI C3MR

As seções anteriores mostraram as diferentes tecnologias dos processos de liquefação de GNL em nível mundial. Entretanto, a América Latina só conta com uma planta em funcionamento, conforme a figura 4: a planta Atlantic GNL em Trinidad e Tobago, a qual utiliza o processo de cascata otimizada de Phillips (Optimised Cascade LNG Process OCLP) para liquefazer o GN, com uma produção de 3,3 MTPA, conforme descrita em item anterior.

Um dos motivos pelo qual foi estudado, no presente trabalho, o processo C3MR é que na região de América do Sul no Peru em Pampa Melchorita ao sul de

Lima, utiliza a tecnologia C3MR da APCI (Air Products Chemical Inc.). Produzirá 4,4 MTPA em meados de 2009 e utilizará o GN das reservas de Camisea (reservas provadas em 13 TCF, no ano 2008). Tem-se previsto transportar GNL para o Chile, México e Estados Unidos (Califórnia) por um prazo de 20 anos.

Outro dos motivos pelo qual se optou pela simulação do processo APCI C3MR é devido ao fato de a produção mundial utilizar a referida tecnologia em plantas de cargas maiores (Base Load), com uma participação no mundo de 87,8% e com uma produção de 104,5 MTPA, coloca-se em posição de destaque se é comparada a outras tecnologias.

A tabela 7, elaborada por Salof (2008), da companhia Kryopak, que desenvolve um processo de liquefação de pequena escala, apresenta uma comparação entre a energia consumida por tonelada produzida de GNL (kW/Ton-dia GNL ou HP/lb-dia GNL) pelos diversos processos mostrando que a tecnologia APCI C3MR apresenta o menor consumo de energia específico, para plantas de grande capacidade. Assumi, para a presente análise, uma eficiência de compressão de 100%.

Processos	Energia de consumo		Tipo de Planta
	kW/ton-dia GNL	HP/lb-dia GNL	
Kryopak EXP®	15.5	0.23	Pequena escala
Kryopak PCMR®	13.0	0.19	Grande Capacidade, Pequena escala
APCI (C3MR)	12.2	0.18	Grande Capacidade
Conoco Phillips (OCR)	14.1	0.21	Grande Capacidade
Prico (SMR)	16.8	0.25	Grande Capacidade, Pequena escala
Shell (DMR-SMR)	12.5	0.18	Grande Capacidade
Turbo expansor + pré-resfriamento com propano	13.5	0.20	Pequena escala
Ciclo duplo expansor	16.5	0.24	Pequena escala
Ciclos de pré-resfriamento com duplo turboexpansor	13.0	0.19	Pequena escala

Tabela 7 Comparação do uso de energia em processos de GNL (Salof, 2008)

2.12

Detalhamento do processo C3MR (Planta Melchorita - Peru)

O processo C3MR é propriedade de APCI e consta de 2 etapas bem definidas: o ciclo de propano, circuito de pré-resfriamento e o ciclo da MR (mistura de refrigerantes), circuito de liquefação.

2.12.1

Circuito termodinâmico de propano

Neste circuito, o GN é pré-resfriado a partir do ciclo de compressão de vapor a propano, antes de entrar no MCHE. O propano é também usado para resfriar a mistura de refrigerante (MR) que será usada no MCHE. O propano é comprimido a altas pressões mediante um compressor centrífugo, acionado por uma turbina de estrutura 7⁸. A expansão se dá para diferentes níveis de pressão de evaporação garantindo, assim, diferentes temperaturas de ebulição. No projeto em estudo existem 8 válvulas de expansão e 8 evaporadores de propano, uma para cada nível de pressão.

⁸ Denominação para as turbinas a gás que operam a 86 MW de potência e 3600 rpm e com uma eficiência de 33%, são instaladas nas plantas de liquefação de GN para acionar o sistema de compressão (Akhtar, 2005).

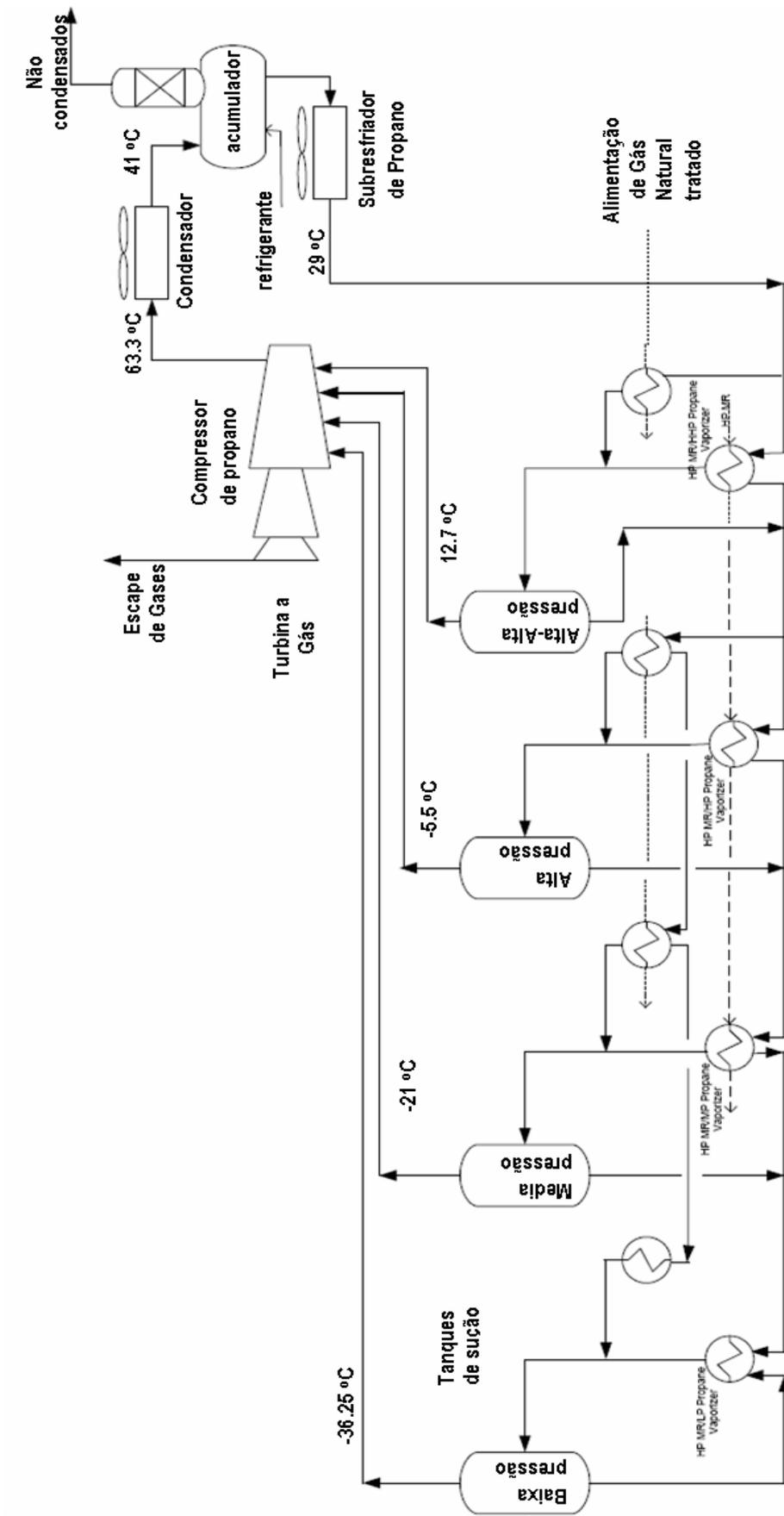


Figura 26 Circuito de pré-resfriamento com Propano (PERU LNG, 2003)

O circuito de pré-resfriamento com propano é um ciclo que se inicia com a compressão do vapor de propano mediante quatro estágios onde é comprimido até 1,5 MPa. Os níveis de temperatura e pressão, segundo a Peru LNG S.R.L (2005), são:

- Nível de Refrigeração de Propano de Pressão “Alta-Alta” (PAA): 12.61 °C e 0,685 MPa.
- Nível de Refrigeração de Propano de Pressão “Alta” (PA): -5.01 °C e 0,406 MPa.
- Nível de Refrigeração de Propano de Pressão “Media” (PM): -20.55 °C e 0,239 MPa.
- Nível de Refrigeração de Propano de Pressão “Baixa” (PB): -36.25 °C e 0,130 MPa.

Cada uma destas etapas tem por finalidade reduzir a temperatura do GN e retirar, segundo seu ponto de ebulição, os componentes que podem solidificar-se no transcurso do processo, tais como mercúrio, água, e os hidrocarbonetos C4, C5, C6, C7, entre outros.

O ciclo de propano consta de um compressor centrífugo que é acionado por um turbogerador a gás GE, de estrutura 7 e capacidade ISO 85 MW. Para o presente estudo, e para maior simplicidade na análise da figura 26, é apresentado o seguinte esquema do processo de pré-resfriamento, na figura 27.

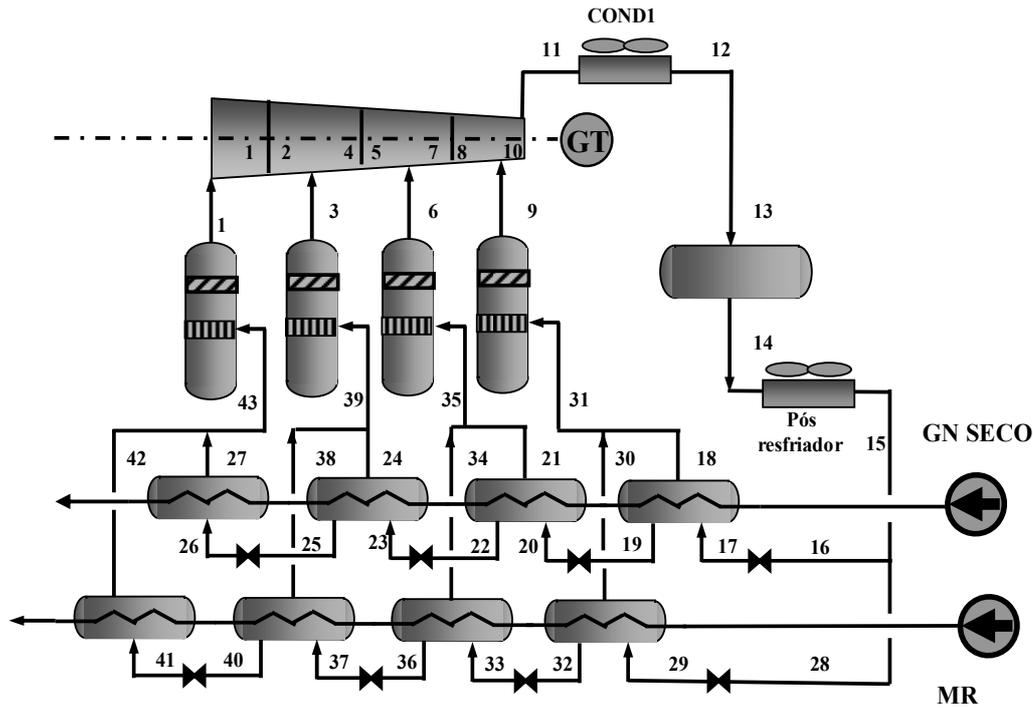


Figura 27 Esquema simplificado de circuito de pré-resfriamento.

Acima, a figura 27 mostra o esquema do sistema completo a ser modelado, com os pontos principais dos ciclos de liquefação, onde serão determinados os estados termodinâmicos e suas propriedades termodinâmicas correspondentes.

Para garantir a entrada de somente vapor de propano no compressor são instalados separadores (processos 43-1, 39-3, 35-6, e 31-9) a montante, tendo-se na sucção os estados 1, 3, 6 e 9. O fluxo de refrigerante é oriundo dos oito evaporadores que trocam calor com o GN e a MR dos estados 31, 35, 39 e 43 na condição de vapor saturado.

O compressor centrífugo trabalha em quatro diferentes níveis de pressão. Nele a pressão do refrigerante (C_3H_8) é elevada até atingir a pressão do condensador. Passa pelo primeiro condensador (11-12) resfriado a ar na temperatura ambiente. Nele a temperatura do refrigerante é reduzida do estado 11 para 12.

Do condensador escoa para o acumulador, à temperatura 13 e à pressão do condensador 14. Em seguida entra no segundo condensador, (14-15), rejeitando também, calor para o ar ambiente e reduzindo sua temperatura até 15, à mesma pressão do condensador.

Mostra-se, na figura 28, os pontos do esquema simplificado da etapa de pré-resfriamento nas condições de entrada e saída dos equipamentos.

Depois dos condensadores, o fluxo de refrigerante é dividido em dois, 16 e 28, para se dirigir às válvulas de expansão (16-17, e 28-29) onde expande, para passar de líquido saturado até uma mistura bifásica determinada pelos pontos 17, 29.

O mesmo ocorre nas entradas dos outros evaporadores. Para o primeiro grupo, entra nas condições 20, 23 e 26 e, no segundo grupo de evaporadores, nas condições 33, 37 e 41.

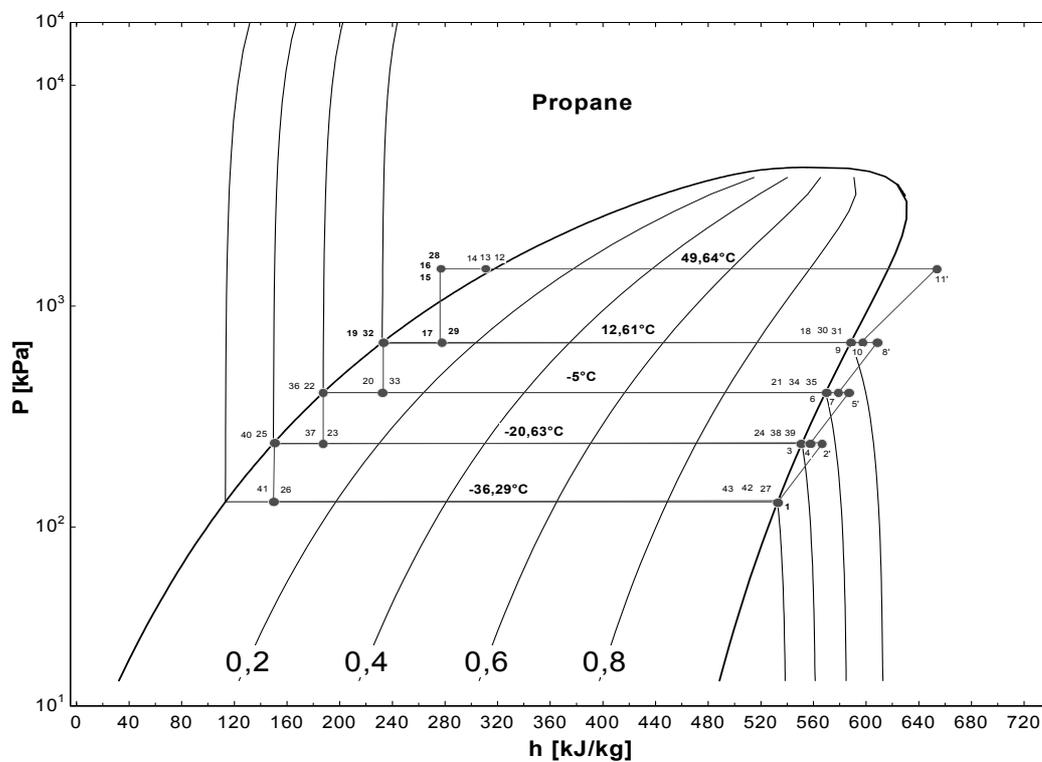


Figura 28 Diagrama P - h do ciclo de compressão de vapor de propano.

2.12.2

Circuito Termodinâmico da mistura de refrigerante

A refrigeração a baixa temperatura (criogênica) é proporcionada por uma mistura de refrigerante (MR), em um circuito fechado de acordo com o ciclo de

compressão de vapor. A mistura é composta por nitrogênio (N_2), metano (C_1H_4), etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8), e é usada para liquefazer e sub-resfriar o gás de alimentação no trocador principal de calor criogênico. A MR é comprimida a partir de 0,47 MPa, em três etapas:

- Pressão baixa (PB): 2 MPa.
- Pressão média (PM): 2,91 MPa.
- Pressão alta (PA): 5,2 MPa.

Mostra-se, na figura 29, o ciclo de compressão o qual é acionado por um turbogerador a gás de estrutura 7 e um motor auxiliar, que aciona os compressores da MR de pressão baixa e pressão média.

O compressor da MR de pressão alta é acionado pelo mesmo turbogerador de gás de estrutura 7, e o motor auxiliar, propulsionam o compressor de propano.

Depois da compressão, a MR é pré-resfriada, até aproximadamente $-35\text{ }^\circ\text{C}$, pelas quatro etapas do ciclo de propano em paralelo com resfriamento do gás de alimentação. A MR, já pré-resfriada é enviada ao trocador de calor criogênico principal para resfriar o gás de alimentação até $-163.1\text{ }^\circ\text{C}$ e obter o GNL. O retorno do metano da MR é feito mediante o gás de alimentação que contém a maior parte de metano, com certa quantidade de etano. A restituição de nitrogênio é efetuada por a separação de ar.

O diagrama simplificado do circuito da MR é mostrado na figura 30. Como no caso do sistema de pré-resfriamento, tem-se que garantir somente a entrada de vapor, condições 44 e 49, para os compressores.

Para esta etapa conta-se com três compressores (44-45, 46-47 e 49-50) os quais são acionados por uma turbina a gás, para os compressores de baixa e média pressão e a turbina a gás do circuito propano aciona o compressor de alta. Os compressores elevam a pressão como também a temperatura da MR até as condições 45, 47 e 50, motivo pelo qual precisa-se de interresfriadores a ar instalados (45-46, 47-48, e 50-51). Isto para garantir que, na entrada de cada compressor, a temperatura 46, 48, 51 esteja na faixa de 28 até 30°C .

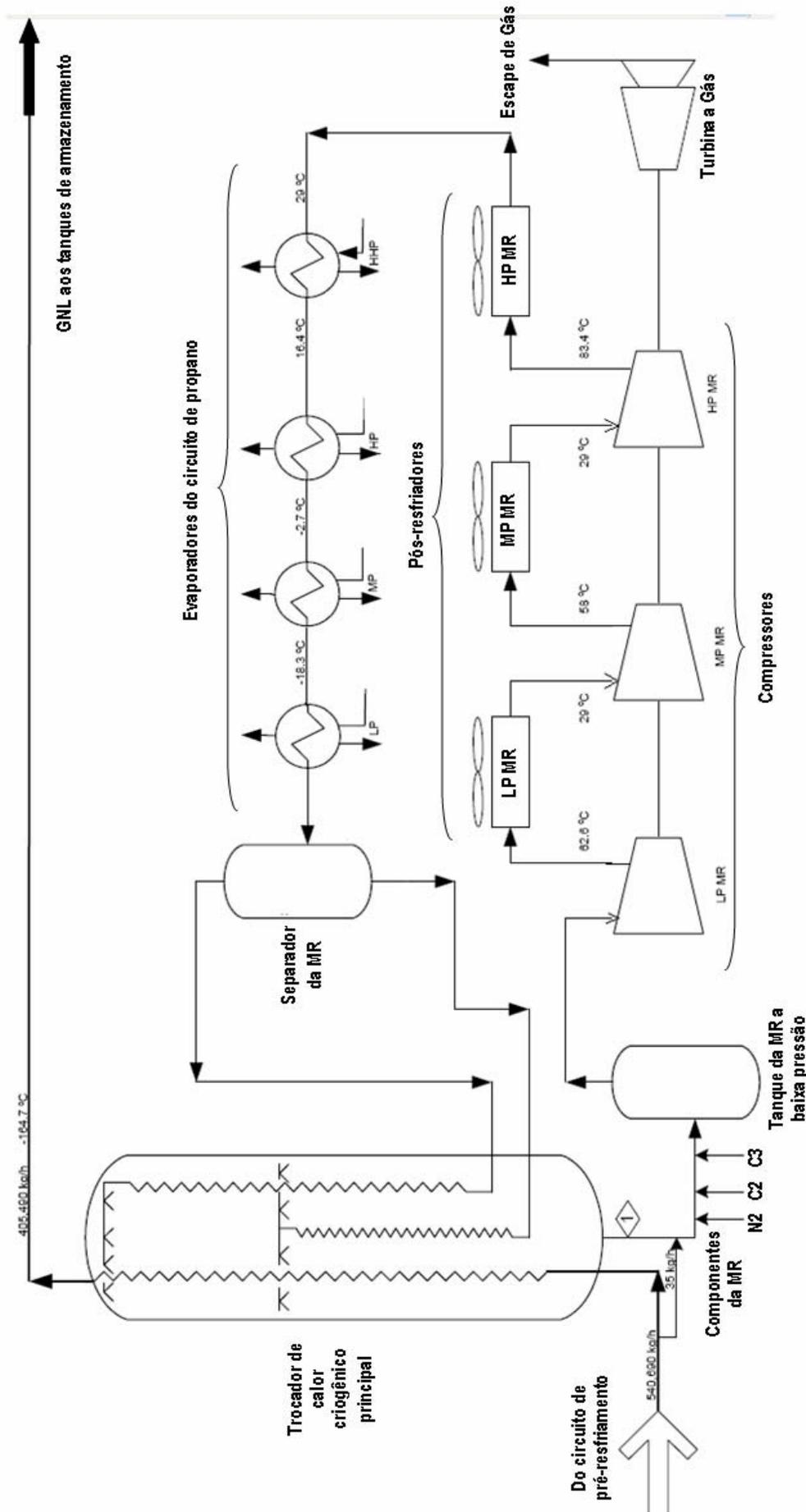


Figura 29 Circuito de Liquefação com Mistura de Refrigerante (MR)(PERU LNG, 2003)

Na saída do último interesfriador a MR vai para os condensadores/evaporadores do sistema de pré-resfriamento, para baixar sua temperatura em cada evaporador (51-52, 52-53, 53-54 e 54-55).

O referido processo já foi descrito no sistema anterior, na saída do último evaporador (54-55). Como a MR está na condição bifásica, tem-se a jusante, é por isso que precisa-se de um separador, o qual divide as fases nas condições 56 e 57.

A parte líquida (56) da MR, que se encontra à pressão de saída do compressor de alta, segue para o MCHE. Sua temperatura é então reduzida para o estado 58. Segue para a válvula de expansão, onde expande até a pressão nas condições 59, tendo, também, sua temperatura reduzida.

A fase de vapor, na saída do separador (55-56-57), entra no MCHE para baixar sua temperatura. Sai, depois de trocar calor com a parte líquida no MCHE, nas condições 60, para entrar novamente no MCHE e trocar calor com a parte vapor que está no MCHE. Já no estado bifásico, estado 61, esta parte da MR passa também por uma válvula de expansão para baixar sua temperatura e pressão para 62.

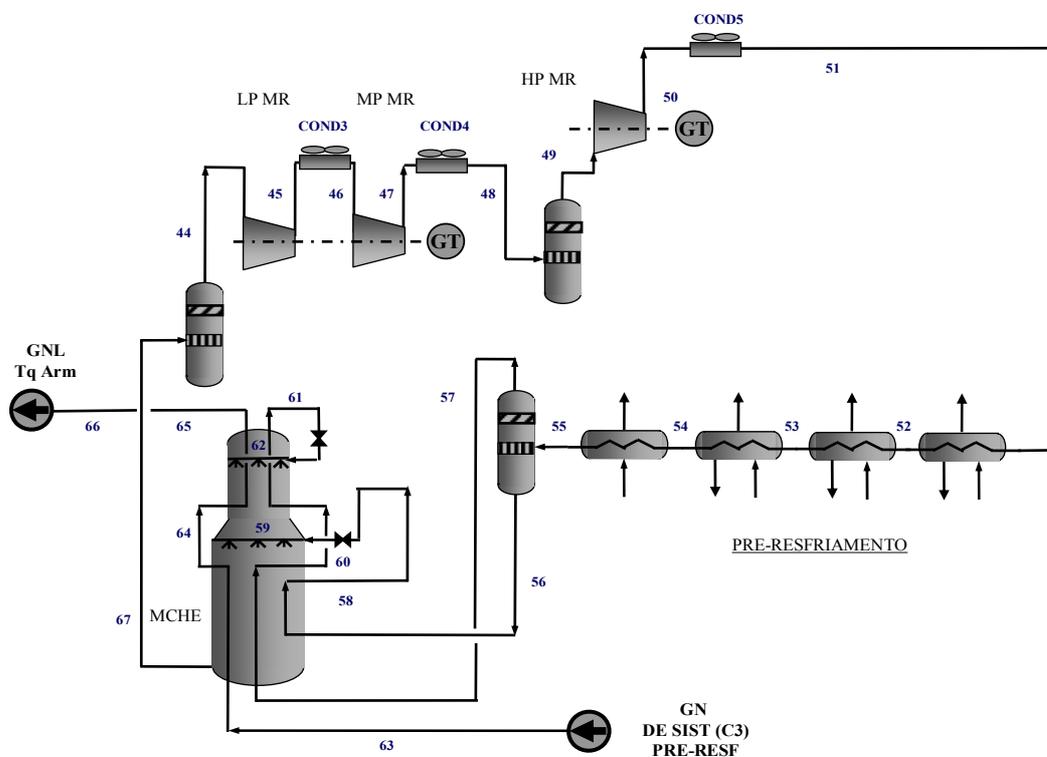


Figura 30 Esquema simplificado de circuito de liquefação.

O GN entra no MCHE, na condição 63, troca calor com a MR e sai na condição 64, e no segundo nível troca calor com a MR na condição 62, saindo o GN na condição 65 já no estado líquido com temperatura criogênica.

Mostra-se, na figura 31, o diagrama P-h da MR com as linhas de temperaturas inclinadas típicas de misturas de refrigerantes não azeotrópicas.

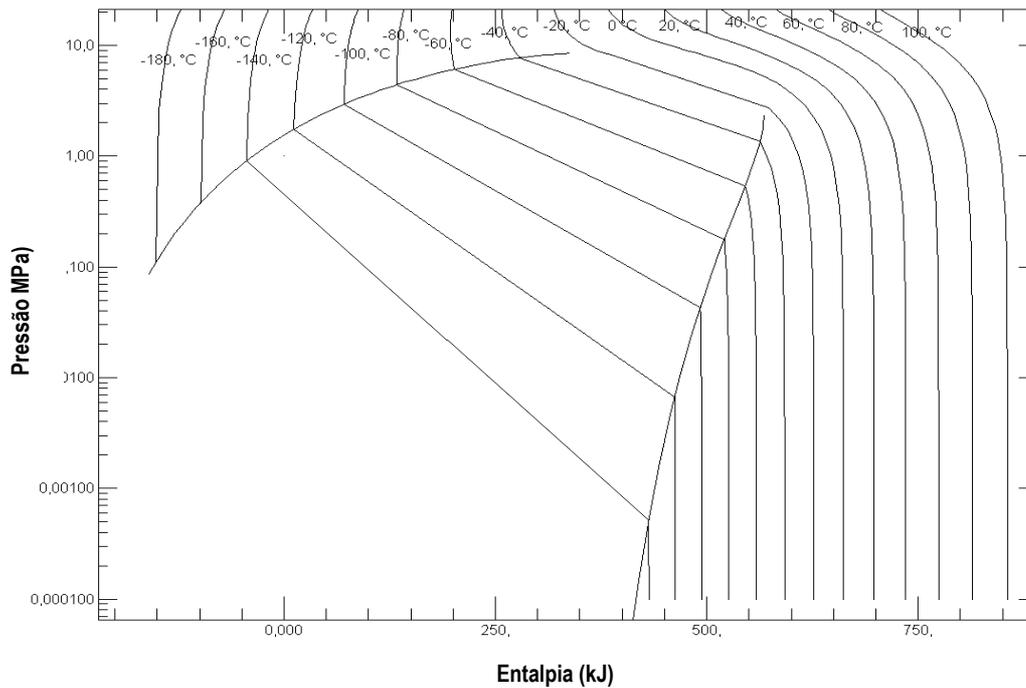


Figura 31 Diagrama P-h da MR (10% N₂,40% CH₄,40% C₂H₆,10% C₃H₈).

2.13

Revisão bibliográfica

Diversos artigos podem ser encontrados na literatura sobre o processo APCI C3MR. Podem-se mencionar aqueles que descrevem o processo e apresentam detalhes técnicos, por exemplo, o trabalho de Pillarella et al (2005), que mostra a versatilidade do processo, já que, acrescentando um circuito de refrigeração por compressão de vapor, com nitrogênio como fluido refrigerante, aumenta-se a capacidade do processo de 4,7 para 7,8 MTPA.

Martin et al (2005), em seu trabalho sobre comparação de processos, alegam que, para uma solução tendo em vista o incremento da capacidade de um processo, tem-se que ter em conta parâmetros como a eficiência do compressor e a recuperação do GLP, já que uma maior recuperação do GLP pode implicar a redução de eficiência do processo.

A melhor informação sobre o processo APCI C3MR é encontrada no relatório técnico da planta Melchorita (Anônimo, 2003). Nele são obtidos dados referenciais, tais como temperaturas e pressões de operação, dados estes que foram tomados em conta quando da simulação, da simulação feita, pode-se concluir que os resultados são muito parecidos aos dados da planta Melchorita.

Um trabalho de simulação do processo APCI C3MR é apresentado por Jacobsen (2007), em seu projeto de graduação. Desenvolveu um processo dinâmico na plataforma Aspen HYSYS, empregando, para tal, um esquema simplificado. O autor concluiu que não houve o aprofundamento necessário na simulação, não foi simulada a compressão em múltiplos estágios, visto que foi considerado um compressor independente para cada nível de compressão. Em sua simulação, o MCHE foi substituído por um trocador tubo e carcaça. Jacobsen (2007) analisou o processo a partir de dos graus de liberdade e com duas variáveis de operação: o fluxo de gás na entrada do processo e a temperatura de alimentação. O pacote HYSYS, segundo Jacobsen (2007) não fornece resultados realistas para uma simulação dinâmica. Este trabalho teve como referencia o trabalho de Jensen (2008), que analisou os graus de liberdade em plantas de liquefação de gás natural (PRICO, MFCP, APCI C3MR). Para o caso do processo C3MR, considerou 25 graus de liberdade entre as variáveis determinadas por: compressores, trocadores de calor, válvulas de expansão, alimentação do GN, composição da MR, entre outras perdas.

Alegou que a perda de eficiência no processo é devido, muitas vezes, à não mudança da composição da mistura do refrigerante. Considerou 2 estratégias de operação que são: produção máxima segundo a potência do compressor e segundo o fluxo de alimentação do GN.

Rivera et al (2008) analisam 11 métodos de liquefação de GN baseados na capacidade, custos, e eficiências de operação. A simulação é feita pelo pacote SIMSCI PRO II, onde inicialmente trabalha com um trocador de calor simples, buscando otimizar o trabalho do compressor e a composição do refrigerante para

conseguir a mais baixa temperatura. São utilizadas as leis da termodinâmica, e são assumidos valores para os coeficientes de troca de calor dos PFHE e SWHE. Rivera et al (2008) alegam que, para simular o processo APCI C3MR, só foi encontrada informação para a composição da MR. Outros dados não foram encontrados. Não foi apresentado detalhamento do modelo de simulação.

Alguns outros trabalhos sobre simulação de outros processos de liquefação de GN podem ser encontrados na literatura por exemplo, Voigt (2008) que analisou o processo em cascata com mistura de refrigerante pertencente à aliança tecnológica Statoil-Linde. Foi utilizada a linguagem FORTRAN e, para a solução das equações diferenciais, a plataforma MATLAB.

Conclui-se pela pouca informação disponível acerca de trabalhos sobre a simulação do processo APCI C3MR.